Mai 1958

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Tome 55 — N° 5

PÉRIODIQUE PUBLIÉ PAR LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

Administration : 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

SOMMAIRE

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1957-1958

Président	MM. R. Lucas
Vice-Président	G. Champetier
Secrétaire Général	G. Emschwiller
Trésorier	M. Chatelet
Secrétaire-Adjoint	A. Saint Maxen

MEMBRES DU CONSEIL

MM. L. D'Or	MM. E. Calvet	MM. J. Bénard
M. Letort	P. Grabar	J. Guéron
M. Magat	B. Imelik	P. Piganiol
R. Prudhomme	A. Landucci	J. Salvinien
J. Tonnelat	J.J. Trillat	P. Souchay

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. de Broglie, J. Duclaux, E. Darmois, R. Dubrisay, R. Wurmser, E. Bauer, M. Delépine, F. Joliot, E. Fauré-Fremiet, J. Tréfouel, M. Abribat, A. Dognon, P. Laffitte.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. Perrin, G. Urbain, P. Langevin, A. Haller, A. Cotton, V. Henri, G. Darzens, H. Mouton, L. Lapicque, C. Moureu, A. Job, A. Mayer, H. Copaux, C. Mauguin, P. Jolibois, P. Job, R. Audubert.



N° 16. — TRANSFORMATIONS THERMIQUES ET HYDROTHERMIQUES DE L'ALUMINE

par Robert TERTIAN et Denis PAPÉE

[*Centre de Recherches d'Aubervilliers, Compagnie Péchiney.*]

(Manuscrit reçu le 10.12.57.*)*

SOMMAIRE

Ce travail, qui tient compte des recherches les plus récentes effectuées dans nos laboratoires, embrasse le sujet complexe des transformations thermiques et hydrothermiques de l'alumine observées au départ des principaux hydrates cristallisés ou de certaines alumines pseudoamorphes. Dans chaque cas, on discute de la préparation et de la constitution de l'hydrate initial, du mécanisme de la décomposition et des séquences de déshydratation en fonction de conditions expérimentales nettement définies.

Une confirmation et une synthèse de ces observations sont apportées par la description précise d'une série d'expériences où l'ensemble des hydrates d'alumine et des alumines pseudoanhydres (alumines dites de transition) ont été produits au départ d'un échantillon *unique* d'hydrargillite à fins cristaux. Ces expériences sont résumées par un tableau des transformations mutuelles des alumines.

Enfin ce travail est complété par l'ensemble des données de diffraction de rayons X, revisées, permettant de caractériser les principales alumines de transition.

L'importance croissante des applications des alumines activées ou calcinées dans la chimie et la technique justifie l'intérêt que l'on porte à l'étude de la structure physicochimique de ces produits et de nombreuses recherches, dont rend compte par exemple l'excellente monographie de A.S. Russell ([1]), ont contribué à éclaircir cette question. Cependant quelque confusion règne encore sur certains aspects du sujet, par exemple le mécanisme de la décomposition thermique des hydrates cristallisés d'alumine et les caractéristiques des phases de transition qui en résultent. Les divergences d'interprétation qui se manifestent peuvent tenir à la très réelle complexité des faits, mais aussi à ce qu'on n'a pas toujours élucidé ou défini avec assez de rigueur l'influence des conditions expérimentales présidant à l'obtention des produits. Nous nous proposons de traiter cette question et de montrer qu'on peut actuellement donner un tableau cohérent des transformations thermiques et hydrothermiques de l'alumine. Nous serons également en mesure d'apporter de nouvelles précisions sur la constitution des hydrates usuels.

I. — NOMENCLATURE

1° Il existe pour les hydrates cristallisés d'alumine au moins 3 nomenclatures différentes, mais consacrées par l'usage, et qui sont rappelées dans le tableau I.

TABLEAU I

Nomenclature des hydrates d'alumine.

Composition	Notations américaines	Notations britanniques	Désignations paraminéralogiques
$Al_2O_3.\ 3H_2O$	α-trihydrate	γ-trihydrate	gibbsite, hydrargillite
—	β-trihydrate	α-trihydrate	bayerite
$Al_2O_3.\ H_2O$	α-monohydrate	γ-monohydrate	boehmite
—	β-monohydrate	α-monohydrate	diaspore

La nomenclature américaine est celle de l'ALCOA, proposée en 1930 par Edwards, Frary et Jefferies dans l'ouvrage « The Aluminum Industry ». La nomenclature britannique est celle de Weiser et Milligan (1934), inspirée de la classification de Haber (1925) des oxydes de fer et d'alumine. Les chercheurs européens préfèrent en général désigner les hydrates par leurs noms paraminéralogiques.

2° Nous appelons *alumines de transition* les modifications, à faible teneur en eau de constitution, intermédiaires entre les hydrates cristallisés d'alumine et la forme anhydre stable, α-Al_2O_3, atteinte au terme de leur déshydratation. Leur nomenclature n'est pas définitive et nécessite une mise au point. Le tableau II donne un aperçu de la situation.

La notation américaine, publiée en 1950 par Stumpf, Russell, Newsome et Tucker ([2]), est celle adoptée par les chercheurs de l'ALCOA lorsqu'ils découvrirent ces nombreuses modifications (1946-1950). Des chercheurs britanniques ([3] [4]) ont reconnu ultérieurement que certaines des alumines ainsi désignées représentaient en réalité des mélanges de phases. Ainsi la colonne 2 du tableau II

représente l'interprétation selon DAY et HILL ([3]) des produits décrits par STUMPF. Les symboles γ et δ n'ayant pas, pour DAY et HILL, la même signification que pour les auteurs américains, nous les avons distingués de l'indice b (γ_b, δ_b) dans la colonne 2.

TABLEAU II

Nomenclature des alumines de transition.

Composition	(1) Notations américaines	(2) Notations britanniques	(3) Notations françaises*
	—	—	ρ
	χ	$\chi + \gamma_b$	$\chi^* + \gamma$
	η	γ_b	η
$Al_2O_3 . xH_2O$	γ	δ_b	γ
$o < x < 0{,}6$	κ	$\kappa + \theta$	$\kappa^* + \delta$
	θ	θ	θ
	δ	$\delta_b + \theta$	δ
Al_2O_3	α	α	α

(*) Centre de Recherches de la Cie PECHINEY.

Nous sommes parvenus ([5]) à des conclusions analogues à celles des auteurs britanniques en ce qui concerne la nature des alumines χ et κ, mais non de δ que nous considérons comme une modification bien caractérisée et non comme un mélange de γ et θ. Notre notation est conforme aux indications de la colonne 3 du tableau II : nous utilisons les mêmes désignations que STUMPF et al., étant entendu que les descriptions de χ et κ doivent être revisées et remplacées par χ^* (χ vraie) et κ^* (κ vraie).

La phase ρ a été découverte en 1953 ([5, 6, 7, 8]) et nous verrons qu'elle peut jouer dans le système un rôle exceptionnel. D'une manière générale, nous montrerons que les 7 modifications ρ, χ^*, η, γ, κ^*, δ et θ suffisent actuellement à expliquer les faits observés concernant les transformations thermiques de l'alumine.

II — COMPORTEMENT DES HYDRATES INDIVIDUELS INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Hydrargillite

Le cas de l'hydrargillite a été particulièrement étudié car cet hydrate constitue le point de départ pour la fabrication de l'aluminium et la préparation des alumines activées.

A. *Etudes récentes.*

Etudiant la décomposition thermique de l'hydrargillite à la pression atmosphérique, les premiers auteurs ont admis, au moins implicitement, que *la totalité du trihydrate* passait transitoirement par le stade de la boehmite dans l'intervalle compris entre 150 et 400° environ ([9, 10, 2, 11]). Au contraire ROOKSBY ([12]) constate que la boehmite résultant du traitement thermique de l'hydrargillite à l'air est toujours accompagnée d'alumine de transition.

PRETTRE et ses collaborateurs ([13]) effectuant une déshydratation par montée très lente de température obtiennent un palier pour une composition voisine de $Al_2O_3 . 0{,}5\,H_2O$. L'absence apparente d'alumine de transition à côté du diagramme de rayons X de la boehmite conduit ces auteurs à admettre principalement l'existence d'une boehmite non stœchiométrique ou « lacunaire », reprenant ainsi une hypothèse de WEISER et MILLIGAN ([10]).

Cependant des travaux anglais publiés en 1953 ont mis l'accent sur le fait que la transformation de l'hydrargillite en boehmite n'était que *partielle* : DAY et HILL ([3]) supposent que le trihydrate se déshydrate directement en alumine anhydre qui peut se réhydrater partiellement en boehmite; BROWN, CLARK et ELLIOT ([4]) précisent que la déshydratation s'effectue en deux stades successifs, la transformation partielle de l'hydrargillite en boehmite se produisant dans un premier stade, au-dessous de 330°.

TERTIAN et PAPÉE ([6]) effectuent l'analyse quantitative du système. Ils démontrent que le produit de décomposition $Al_2O_3 . 0{,}6\,H_2O$ résultant de la déshydratation extrêmement progressive de l'hydrargillite, pratiquée à 180° dans un vide poussé ($p \leqslant 10^{-2}$ mm Hg), comporte indiscutablement deux phases :

— 25 % environ de boehmite normale bien cristallisée.

— 75 % environ d'une alumine de transition de composition voisine de $Al_2O_3 . 0{,}45\,H_2O$.

Cette dernière phase est pratiquement indétectable sur le diagramme de rayons X qui se confond pour cette raison avec celui de la boehmite. Sa présence est confirmée par une aptitude à se réhydrater quantitativement en bayerite cristallisée par simple contact avec l'eau à la température ordinaire, la boehmite demeurant inaltérée dans les mêmes conditions. La déshydratation d'une hydrargillite en très fins cristaux (0,1 μ) conduit à un produit rigoureusement exempt de boehmite, entièrement constitué par la phase de transition qui représente donc la phase active du système de l'alumine activée.

PAPÉE, CHARRIER, TERTIAN et HOUSSEMAINE ([7]) mettent en évidence les propriétés différentes des alumines de transition préparées sous vide ou à la pression atmosphérique. L'alumine « sous vide » est quantitativement réhydratable en bayerite cris-

tallisée à 25° et possède un diagramme X particulier (une seule raie faible à 1,40 Å). L'alumine « pression ordinaire » (χ^*-Al_2O_3) présente une très faible aptitude à la réhydratation. Ces deux variétés se distinguent également par leur texture, par l'analyse thermique différentielle ([14]), et par leur évolution à température élevée ([5]).

Du fait que ces alumines de transition peuvent être obtenues « pures » c'est-à-dire exemptes de boehmite, au départ d'hydrargillite à très fins cristaux, les auteurs concluent que l'apparition du monohydrate dans la déshydratation d'une hydrargillite ordinaire a un caractère *accessoire*, et qu'elle est imputable à l'effet de la pression de vapeur d'eau développée à l'intérieur des gros cristallites au début de la décomposition. Un mécanisme est proposé qui justifie l'existence de deux étapes dans la décomposition comme une conséquence de l'évolution de la texture de l'hydrargillite initiale, et non du franchissement d'un seuil de température.

De Boer, Fortuin et Steggerda ([15]) proposent un mécanisme semblable, l'accent étant mis également sur l'influence de la pression hydrothermale développée à l'intérieur des cristallites au début de la décomposition. Ils supposent toutefois que le 2e stade n'est atteint qu'à une température plus élevée que pour le premier.

Papée et Tertian ([8]) étudiant quantitativement la composition du système au cours de la déshydratation progressive à 200° ont démontré que les deux stades successifs donnant l'un la boehmite, l'autre l'alumine de transition peuvent être obtenus à *température constante*. La surface spécifique développée dans le deuxième stade est proportionnelle à la teneur en alumine de transition. Une interprétation précise est donnée de la courbe de déshydratation à température croissante, justifiant le pseudo-palier à une composition voisine de $Al_2O_3.0,5\,H_2O$. Enfin ils étudient l'influence des conditions de préparation (principalement de la pression de vapeur d'eau) sur les propriétés de l'alumine de transition et proposent le nom *d'alumine* ρ pour la phase particulière obtenue sous un vide élevé ($p \leqslant 10^{-2}$ mm Hg).

B. — *Schémas de déshydratation.*

Le rôle essentiel de la phase d'alumine de transition dans le système de l'alumine activée est admis aujourd'hui par la généralité des auteurs et ces recherches, complétées par les faits connus sur l'évolution des phases à température élevée, permettent de dresser un tableau cohérent des phénomènes de déshydratation de l'hydrargillite. Il est nécessaire de distinguer entre les cas de la déshydratation lente et de la déshydratation rapide de même qu'entre l'hydrate à fins cristaux (0,1 μ) et l'hydrargillite ordinaire.

1° *Déshydratation lente* :

Le cas idéal est celui d'une déshydratation « infiniment lente » c'est-à-dire effectuée par paliers de température assez rapprochés pour que le produit conserve la possibilité d'atteindre, à chaque température, la composition d'équilibre correspondante.

a) *Hydrate fin* : La décomposition effectuée *à la pression ordinaire* conduit à la suite de transformations :

(1) $Al_2O_3.3H_2O \rightarrow \chi^* \rightarrow \varkappa^* \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ *(série* $\varkappa^*$*)*

Si la déshydratation initiale est effectuée *sous un vide poussé* ($p \leqslant 10^{-2}$ mm Hg) on obtient la suite :

(2) $Al_2O_3.3H_2O \rightarrow \rho \rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ *(série* θ*)*

Ces dernières conditions sont malaisées à réaliser expérimentalement pour une masse importante d'échantillon. On peut donc dire *qu'en pratique* la suite normale de transformations pour l'hydrargillite fine est la série $\varkappa^*$.

b) *Hydrate gros* : Une complication intervient du fait de la formation de boehmite au début de la déshydratation. L'importance de cette fraction dépend des conditions expérimentales. Elle ne descend guère au-dessous de 20 % dans le cas de l'hydrargillite ordinaire du procédé Bayer. Elle est d'autant plus importante que l'élimination de la vapeur d'eau au cours de la déshydratation est moins efficace ([7]). On a donc, si on opère *à la pression ordinaire* :

$Al_2O_3.3H_2O$
(1) ↗ boehmite $\rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ *(série* δ*)*
(2) ↘ $\chi^* \rightarrow \varkappa^* \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ *(série* $\varkappa^*$*)*

Les produits obtenus sont donc des mélanges des phases correspondant aux séries $\varkappa^*$ et δ.

Si on opère *sous vide poussé* :

$Al_2O_3.3H_2O$
(1) ↗ boehmite $\rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ *(série* δ*)*
(2) ↘ $\rho \rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ *(série* θ*)*

On aboutit à des mélanges de phases correspondant aux séries θ et δ.

2° *Déshydratation rapide* :

Il convient de définir cette rapidité. D'après notre propre expérience, la déshydratation de l'hydrargillite effectuée sans précautions spéciales à la pression ordinaire, avec une montée éventuelle abrupte mais continue de la température, conduit substantiellement aux mêmes résultats que la déshydratation lente; seules les proportions des constituants, et notamment de la fraction boehmite, peuvent être influencées. La déshydratation sous vide poussé est exclue dans de telles conditions.

Par contre, une déshydratation brutale peut conduire à une situation différente. Imélik [16] a montré qu'un chauffage isotherme brutal et de durée limitée de l'hydrargillite entraînait la production d'alumine η abondante, en plus de χ^*, à des températures pouvant dépasser 800 °C. La prolongation du traitement thermique, à température suffisamment élevée, transforme un tel produit en un mélange d'alumines θ et $\varkappa^*$.

Nous avons établi par ailleurs :

a) que la déshydratation *instantanée* (1 seconde, $t \geqslant 800°$) d'hydrargillite à fins cristaux (0,1 μ) la transforme intégralement en alumine η.

b) que la déshydratation instantanée d'hydrargillite ordinaire la transforme également en alumine η, accompagnée dans ce cas d'un peu de γ due à la fraction de boehmite transitoirement formée. On a pu montrer que cette fraction est nettement plus faible que dans le cas d'une déshydratation ordinaire, et probablement inférieure à 10 %. L'alumine η ainsi obtenue se transforme à température élevée en alumine θ puis α, sans qu'il y ait production de $\varkappa^*$.

Nous retiendrons, en résumé de ce chapitre, *que la voie normale de déshydratation de l'hydrargillite est la série $\varkappa^*$ — équation* (1) — *et qu'une déviation vers la série θ — équation* (2) — *peut être réalisée, soit en opérant le début de déshydratation sous un vide élevé, soit en procédant à une décomposition quasi instantanée du trihydrate.* La formation de boehmite, bien qu'intervenant systématiquement pour l'hydrargillite usuelle, a un caractère accessoire et ne modifie pas les fondements des transformations.

Bayerite.

La bayerite, contrairement à l'hydrargillite, n'est pas un produit industriel, mais on la rencontre fréquemment au cours de la préparation de certaines alumines activées. Les caractères de sa déshydratation ont été étudiés par de nombreux chercheurs [2, 12, 11, 3, 5, 17, 15, 7] et il est généralement admis que la bayerite commence à se déshydrater vers 145 °C pour conduire aux alumines de transition de la série θ, soit :

$$Al_2O_3 . 3H_2O \rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Toutefois, si les cristaux ne sont pas suffisamment fins, il se forme comme dans le cas de l'hydrargillite une fraction transitoire de boehmite. A température plus élevée (400 °C), les produits de dégradation de la boehmite (γ, δ) s'ajoutent donc aux phases η ou θ de la séquence normale. La quantité de boehmite apparaît toujours moins importante que dans le cas de l'hydrargillite Bayer [5, 6, 7, 18] et De Boer et ses collaborateurs [15] ont montré que les bayerites à fins cristaux pouvaient être converties intégralement en alumine η sans qu'il y ait de boehmite formée. La situation est donc semblable à celle décrite pour l'hydrargillite [5, 7].

Nous avons étudié [6, 7] le produit résultant de la déshydratation d'une bayerite sous un vide poussé ($p \leqslant 10^{-2}$ mm Hg; 180 à 400 °C) et montré qu'il possédait une forte capacité de réhydratation en bayerite cristallisée par action de l'eau à 25 °C. Le produit présente un diagramme X *faible* d'alumine η (plus γ issu de boehmite).

Plus récemment nous avons découvert [19] qu'une bayerite fine et *structuralement pure* pouvait être intégralement transformée en alumine ρ par déshydratation sous un vide poussé.

Il nous paraît très important d'insister sur le fait que les préparations classiques de bayerite décrites dans la littérature ne conduisent généralement pas à la bayerite pure, au sens structural. En effet nous avons dosé la bayerite par analyse quantitative aux rayons X sur des échantillons obtenus par les différents modes de préparation :

a) Action de gaz carbonique ou d'acide nitrique sur une solution d'aluminate alcalin.

b) Action de soude ou d'ammoniaque sur une solution de sel d'aluminium.

c) Décomposition par l'eau d'aluminium pur et amalgamé, suivant la méthode de Schmäh [20].

d) Réhydratation d'alumine ρ par l'eau liquide.

Les méthodes *c*) et *d*) nous ont conduits aux bayerites les plus riches et les mieux cristallisées.

Par contre les modes *a*) et *b*), en dépit du choix convenable des conditions opératoires, conduisent très fréquemment à des mélanges de bayerite et de pseudoboehmite *. La présence du diagramme intense de bayerite peut aisément masquer la deuxième phase dans le cas d'un examen superficiel aux rayons X. Toutefois la fraction pseudoboehmite du mélange conservant les propriétés particulières à cette phase (surface voisine de 300 m²/g, teneur en eau inférieure à 25 %) sa présence est révélée par une surface spécifique importante et un écart par défaut à la composition théorique $Al_2O_3 . 3H_2O$. Si la présence de pseudoboehmite n'entraîne pas apparemment de perturbation dans la séquence ordinaire de la décomposition thermique, il n'en est pas de même dans le cas d'une déshydratation sous vide où il semble qu'elle ait pour effet d'empêcher l'obtention de l'alumine ρ à l'état pur.

(*) Voir le chapitre correspondant, page 346.

Certaines bayerites, déficitaires au sens structural, possèdent néanmoins une surface peu développée et une composition très proche de la stoechiométrie. Leur examen aux rayons X selon les techniques usuelles ne révèle la présence d'aucun autre constituant. Une phase amorphe a pu récemment être décelée dans ces produits grâce à une nouvelle méthode d'étude en rayonnement X monochromatique. La mise en évidence *directe* de cette phase amorphe, même à un taux de l'ordre de 50 %, est extrêmement difficile. La technique utilisée ainsi que les caractères inédits de cette phase amorphe seront exposés par ailleurs.

En conclusion, la préparation de bayerite pure par les méthodes usuelles est difficilement réalisable en raison de la situation de la bayerite au milieu de la séquence d'évolution des hydroxydes. Il s'agit d'éviter à la fois les stades préliminaires (phases amorphes ou à pseudoboehmite) et le stade final (hydrargillite) de cette évolution.

Boehmite.

La boehmite bien cristallisée est généralement préparée à partir des trihydrates ou d'alumines de transition par action de l'eau à température élevée, à l'autoclave.

Dans le cas des trihydrates, la transformation ne peut se produire qu'au-delà de la limite de stabilité de ces composés, c'est-à-dire au-dessus de 150°. L'hydrargillite fine qui ne donne pas de boehmite par activation à la pression atmosphérique subit une transformation totale à l'autoclave. Dans le cas de l'hydrargillite grosse, la fraction de boehmite formée au cours de l'activation est de même nature que la boehmite formée quantitativement à l'autoclave. Ces résultats confirment le mécanisme proposé pour la décomposition de l'hydrargillite.

Les alumines de transition subissent la transformation en boehmite d'autant plus aisément qu'elles ont été préparées à température plus modérée. On observe la formation de boehmite dès 100° dans le cas d'une alumine obtenue vers 500°. Cependant la préparation est souvent souillée de trihydrate qui a pu se former au cours de la montée en température, de sorte qu'il faut également dépasser la limite de stabilité de ces composés pour obtenir une boehmite pure. Même les alumines calcinées vers 700-800° sont susceptibles de se transformer en boehmite sous l'effet d'un traitement prolongé à l'autoclave, à 300° par exemple.

Une particularité des boehmites bien cristallisées est de présenter une teneur en eau sensiblement supérieure à celle de la composition stoechiométrique $Al_2O_3.H_2O$; l'excès peut atteindre 20 % dans certains cas et n'est éliminé que vers 300°. Certains auteurs [18] ont admis que cet excès était imputable à la présence d'un résidu d'hydrargillite. Il est évident que lorsque la matière de départ est l'hydrargillite elle-même, une transformation incomplète conduit à des boehmites de ce type. Toutefois une telle explication ne saurait justifier l'existence systématique de cet excès d'eau :

a) Une teneur en eau excédentaire de 10 à 20 % par exemple devrait se traduire par la présence de 6 à 12 % d'hydrargillite, aisément décelable (un examen soigné aux rayons X permet d'en déceler 1 %).

b) Un excès d'eau est également observé, quoique avec une moindre ampleur, dans le cas d'une boehmite obtenue à partir d'alumine activée.

c) Si de l'hydrargillite était réellement présente, l'élimination d'eau excédentaire vers 300° devrait entraîner la formation, au départ de cette hydrargillite, d'une certaine quantité d'alumine de transition. Même en admettant pour cette dernière une surface spécifique de 100 m²/g au lieu des 200-250 m²/g habituels, l'élimination d'un excès d'eau de 12 % par exemple devrait se traduire par une augmentation de la surface spécifique de 6 m²/g : en fait nous n'avons observé dans un cas pareil qu'une augmentation négligeable, inférieure à 0,5 m²/g, la surface demeurant voisine de 3 m²/g.

L'ensemble de ces observations donne à penser que l'eau excédentaire est une eau d'interposition entre cristaux, et non une eau de constitution. Cette hypothèse est d'ailleurs corroborée par le fait qu'on ne peut reconnaître la moindre altération du réseau cristallin dans une boehmite « non stoechiométrique ».

Les transformations au départ de boehmite bien cristallisée ont été étudiées par de nombreux auteurs [2, 12, 11, 21, 15, 5, 7, 18]. La déshydratation du solide, amené vers 300° à la composition stoechiométrique, commence vers 360° sous vide ou 400° à la pression atmosphérique. Dans un intervalle réduit de température le produit perd les 9/10 de son eau. Les alumines de transition obtenues sont celles de la série δ, quel que soit le mode de déshydratation.

$$Al_2O_3 \cdot H_2O \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Ce mécanisme n'est pas influencé par la taille des cristaux ou par le développement de la surface spécifique. Cette dernière n'est jamais nulle, comme dans le cas de l'hydrargillite grosse, mais atteint quelques m²/g.

Les alumines de transition issues de la boehmite présentent des surfaces spécifiques inférieures à 100 m²/g. Même lorsque la déshydratation a eu lieu sous vide, l'aptitude à la réhydratation en bayerite est négligeable.

Pseudoboehmite.

Certains gels d'alumine dont le diagramme de rayons X, consistant de bandes diffuses, présente une analogie avec celui de la boehmite ordinaire, ont été considérés par de nombreux auteurs ([2, 22, 13, 15]) comme des boehmites « gélatineuses » ou « mal cristallisées ». Il est aisé de voir que ces produits résultent du vieillissement de phases correspondant à l'α-gel ou au β-gel de WILLSTÄTTER et al. ([23]), mais comme ces termes ne représentent pas non plus des entités, nous préférons désigner la phase en question comme *pseudoboehmite* ([24]) et la classe de gels correspondants comme gels à pseudoboehmite (*).

TABLEAU III

Propriétés comparées de la boehmite et de la pseudoboehmite.

	Boehmite	Gel
Préparation	$t \geq 120$ °C	$t \leq 100$ °C
Composition H_2O/Al_2O_3 en mol.	1,0 à 1,2	1,45 à 2,0
Surface spécifique en m^2/g	quelques unités	200 à 360
Décomposition par la chaleur	350° C	Progressive 100 — 350 °C
Alumine de transition obtenue	γ	γ_1

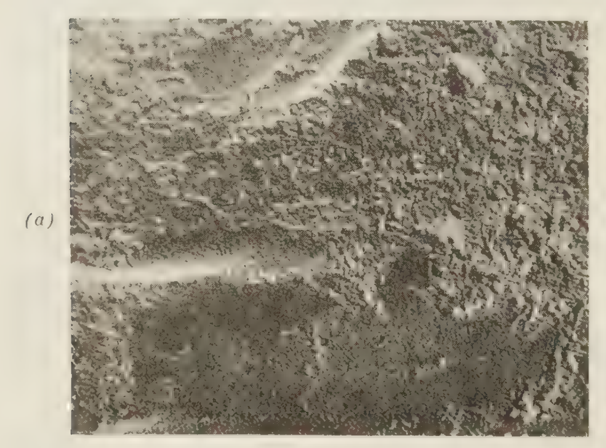
Cette distinction est nécessaire car il est difficile de ne voir entre boehmite et pseudoboehmite que des différences quantitatives. On peut résumer les différences comme l'indique le tableau III.

Nous avons préparé, par précipitation de nitrate d'aluminium par l'ammoniaque, un gel type de pseudoboehmite pure ($NO_3^- < 0,1$ %) et nous avons ensuite provoqué sa transformation *progressive* en boehmite en le soumettant à un traitement de plus en plus sévère à l'autoclave. Nous présentons dans le tableau IV les caractéristiques des échantillons obtenus. En regard des données de rayons X figurent les données pour une boehmite standard bien cristallisée (ASTM, 1953).

On constate que les paramètres de la pseudoboehmite initiale diffèrent sensiblement de ceux de la boehmite, notamment si on considère la première raie de diffraction. Le traitement à l'autoclave a pour effet de convertir rapidement la pseudoboehmite en boehmite vraie dont les paramètres coïncident remarquablement avec ceux de la boehmite standard.

Le produit n° 1 constitue un stade intermédiaire en ce qui concerne le diagramme de diffraction et sa teneur en eau est encore excédentaire. Le monohydrate obtenu est stoechiométrique à partir du traitement n° 2. Simultanément on observe une diminution rapide de la largeur des raies cependant que les produits n°s 2 et 3 conservent une surface spécifique importante.

Un examen très attentif (étude aux rayons X en rayonnement monochromatique focalisé et dans le vide) révèle l'existence d'une phase de boehmite diffuse dont les bandes sont exactement superposées aux raies de la boehmite cristallisée. Cette phase mérite déjà vraiment le nom de boehmite, mais mal

(a) 

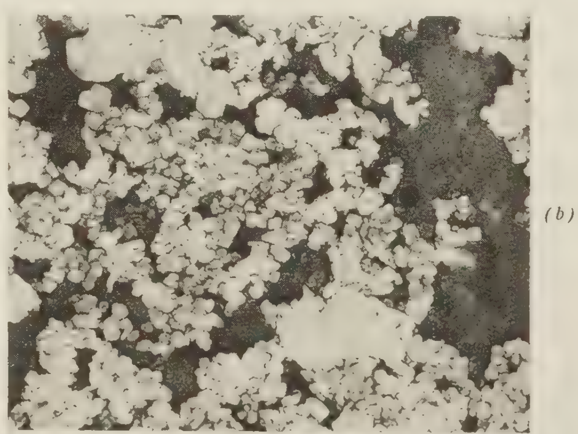
 (b)

Fig. 1 — Évolution de la pseudoboehmite (× 45 000)
a) Gel initial n° 0
b) Échantillon n° 4

(*) La pseudoboehmite dont il est question dans ce chapitre est la pseudoboehmite *a*. Le problème de la pseudoboehmite *b* sera abordé dans une autre communication.

cristallisée. Son existence, outre qu'elle rend compte de la surface résiduelle anormalement grande, suggère aussi que le processus d'évolution comporte en réalité 2 stades :

TABLEAU IV

Evolution de la pseudoboehmite.

N° des échantillons	0		1		3		3		4		Boehmite ALCOA (ASTM 5,0190)	
Traitement à l'autoclave	néant		18 h à 200 °C		18 h à 280 °C		24 h à 300 °C		42 h à 310 °C (NaOH N/100)		—	
Composition H_2O/Al_2O_3	1,60		1,12		1,01		1,00		1,00		—	
Surface spécifique en m²/g	308		189		88		72		13		—	
	d Å	I	*d* Å	I	*d* Å	I	*d* Å	I	*d* Å	I	*d* Å	I
	6,70-6,58	100										
Diagramme X			6,19	100								
					6,15	100						
							6,11	100	6,11	100	6,11	100
	3,20-3,18	68										
			3,17	88								
					3,155	98	3,16	67	3,16	68	3,16	65
d Å : distances réticulaires	2,344	61	2,353	65	2,352	72	2,347	50	2,348	51	2,346	53
	—	—	1,987	9	1,984	7	1,984	6	1,985	7	1,980	6
I : Intensités relatives	1,858	73	1,852	92	1,848	87	1,862	40	1,863	35	1,860	32
							1,848	42	1,850	35	1,850	27
	—	—	1,777	11	1,773	11	1,769	8	1,771	8	1,770	6
	1,653	7	1,666	17	1,662	18	1,663	13	1,663	13	1,662	13
	—	—	1,527	5	1,530	7	1,530	4	1,529	5	1,527	6
	1,439	40	1,452	26	1,452	26	1,452	16	1,454	15	1,453	16
			1,437	29	1,436	23	1,436	11	1,436	10	1.434	9
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,412	1
	1,408	10	1,393	10	—	—	1,397	3	1,397	3	1,396	2
	—	—	—	—	—	—	1,384	6	1,383	7	1,383	6
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,369	2
	1,312	20	—	—	—	—	1,312	17	1,312	15	1,312	15

a) passage de l'arrangement de la pseudoboehmite à celui de la boehmite, comme conséquence de l'élimination de l'eau excédentaire à la composition du monohydrate;

b) recristallisation en boehmite bien cristallisée.

Le plus souvent ces deux stades s'enchaînent au cours d'une même opération. Il est possible cependant de s'arrêter au 1er stade grâce à un choix convenable des conditions de travail, comme d'ailleurs de préparer directement des boehmites de ce type.

L'achèvement du 2e stade est lent mais peut être favorisé par une petite addition de soude par exemple (0,2 % Na_2O). L'échantillon n° 4 est exempt de boehmite mal cristallisée et représente une *boehmite stoechiométrique* dont les fins cristaux ont des dimensions de l'ordre de 0,05 μ (fig. 1 *b*).

On enregistre un accord satisfaisant entre les données de microscopie électronique, les valeurs de surface spécifique et les données de rayons X (largeurs de raies) pour les dimensions élémentaires des différents produits. Pour le gel (fig. 1 *a*), ces dimensions sont de l'ordre de 50 Å.

En comparant le processus de formation de la boehmite à partir d'hydrargillite d'une part, de pseudoboehmite de l'autre, nous pouvons noter les différences suivantes :

1. à partir d'hydrargillite de surface inférieure à 1 m²/g, on aboutit à des boehmites de quelques m²/g de surface mais non stoechiométriques. L'écart à la stoechiométrie diminue lorsque les conditions de traitement à l'autoclave (température et durée) deviennent plus rigoureuses,

2. à partir de pseudoboehmite à grande surface, on obtient beaucoup plus facilement des boehmites stoechiométriques, ce résultat paraissant lié à la surface importante des produits. La recristallisa-

tion nécessite à son tour un traitement plus rigoureux.

Les essais de calcination montrent que la boehmite microcristalline (n° 3 ou 4) conduit aux alumines de transition γ puis δ, tandis que la pseudoboehmite (n° 0) conduit à η puis à l'alumine θ mal cristallisée.

Diaspore.

Le cas du diaspore ([2, 11, 12, 25]) est mentionné pour mémoire car il ne pose pas de problème particulier. La déshydratation a lieu dès 450-500 °C et conduit directement à l'alumine alpha :

$$Al_2O_3 . H_2O \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3 \qquad \textit{(série } \alpha\textit{)}$$

Les produits obtenus ont une très faible surface spécifique.

III. — EXPÉRIENCES AVEC L'HYDRARGILLITE A TRÈS FINS CRISTAUX

Les observations précédentes sur le comportement individuel des hydroxydes d'aluminium trouvent leur confirmation dans une expérience qui nous a permis de préparer à l'état pur la totalité des hydroxydes cristallisés, diaspore excepté, et des alumines de transition au départ d'un échantillon unique d'hydrargillite fine ([19]).

Cette expérience a été rendue possible grâce aux faits suivants :

a) la décomposition de l'hydrargillite et de la bayerite fines sans formation de boehmite,

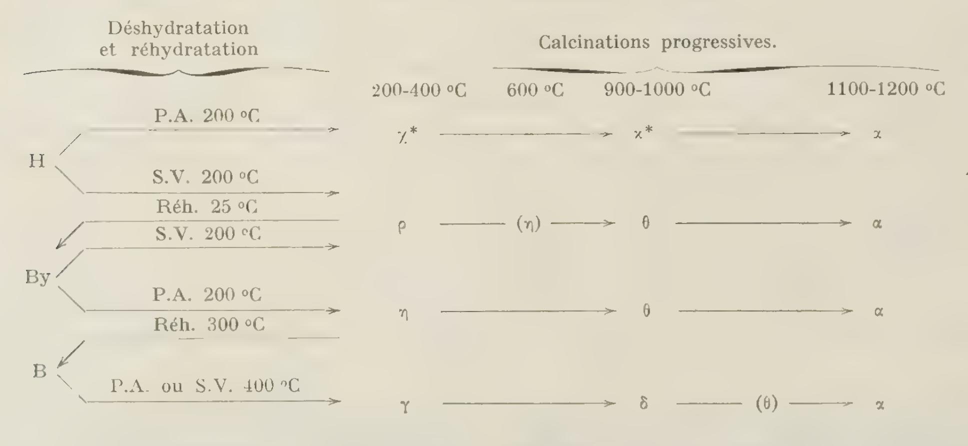
b) la transformation en boehmite des trihydrates et des alumines de transition,

c) la réhydratation en bayerite de l'alumine ρ.

Elle est résumée par le schéma du tableau V.

TABLEAU V

Transformations thermiques et hydrothermiques de l'alumine.



Signification des symboles — H : hydrargillite (gibbsite, α-trihydrate).
By : bayerite (β-trihydrate).
B : boehmite (α-monohydrate).
χ*, ρ, η, γ, δ, κ*, θ : alumines de transition.
α : alumine anhydre rhomboédrique.

P.A. : déshydratation à la pression atmosphérique.
S.V. : déshydratation sous un vide poussé.
Réh. : réhydratation.

1° Le produit de départ H est une hydrargillite à fins cristaux, obtenue par décomposition d'aluminate de sodium amorcée par un gel d'alumine. Sa composition correspond à $Al_2O_3 . 3H_2O$ (Na_2O : 0,3 %). L'étude au microscope électronique révèle (fig. 2 *a*) qu'elle est constituée d'amas de cristaux plats pseudohexagonaux, dont les dimensions latérales sont de l'ordre de 0,2 μ et l'épaisseur de quelques centièmes de μ. La surface spécifique mesurée à l'azote est de 10 m^2/g environ.

La déshydratation à la pression atmosphérique (P.A.) de cette hydrargillite conduit vers 200° à *l'alumine χ* vraie*. La morphologie extérieure n'est pratiquement pas modifiée par la déshydratation, bien que le produit ait acquis une très grande surface spécifique (400 m^2/g).

La calcination de l'alumine χ* provoque sa trans-

formation progressive en *alumine* $\varkappa^*$ *vraie*, qui est obtenue bien cristallisée vers 900-1 000 °C. A nouveau la morphologie générale est conservée (fig. 2*b*) mais on perçoit maintenant nettement sur la photographie électronique les vides laissés dans les cristaux par le départ de l'eau et la transformation $\chi^* \rightarrow \varkappa^*$. La surface spécifique a fortement diminué (50 m²/g).

tion ou pseudomorphose de l'hydrargillite, étudié autrefois ([11]), cesse donc au moment de la transformation en alumine α où on assiste à une véritable *recristallisation*.

2° La déshydratation ménagée de l'hydrargillite H dans un vide poussé (S.V.) conduit vers 200° à *l'alumine* ρ dont la morphologie est analogue à

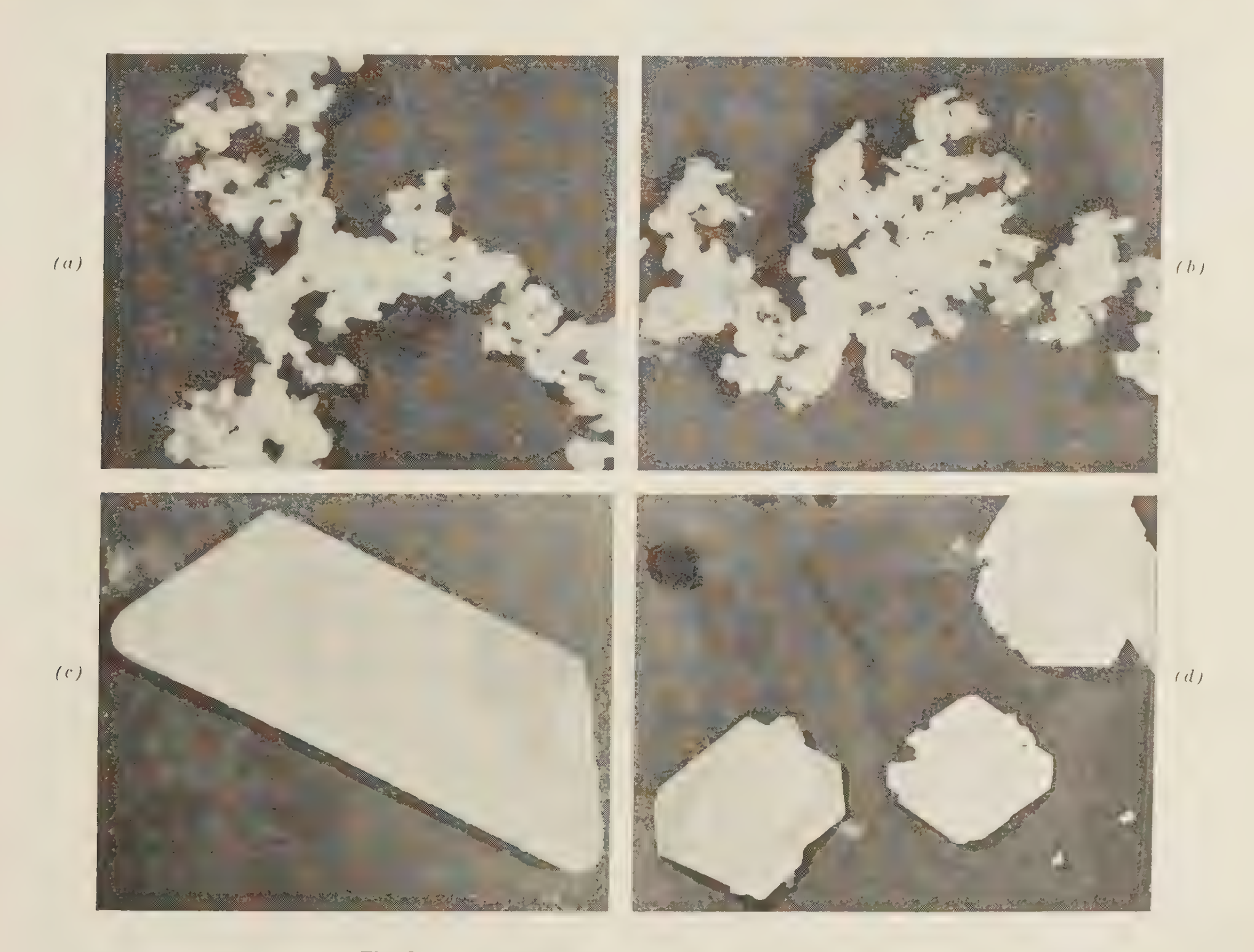


Fig. 2 — Transformations de l'hydrargillite (× 18 000)

a) Hydrargillite à fins cristaux
b) $\varkappa^*$-Al_2O_3
c) α-Al_2O_3
d) δ-Al_2O_3

La calcination à 1 100°, pendant 24 heures, de l'alumine $\varkappa^*$ conduit à α-Al_2O_3 se présentant (fig. 2*c*) en énormes cristaux, si on les compare aux termes précédents. La surface spécifique du produit est maintenant nulle. Le phénomène d'épigénisa-

celle de l'alumine χ^*. Les propriétés des deux produits sont cependant très différentes : l'alumine ρ présente une surface apparemment plus faible (200 m²/g), une partie des pores, extrêmement fins, étant inaccessible à l'azote ([8]).

La calcination de l'alumine ρ à l'air conduit successivement aux modifications η(600°), θ(800-1 000°), puis α(1 100-1 200°).

3° La réhydratation prolongée (14 jours) de l'alumine ρ par l'eau liquide à 25 °C conduit à une *bayerite* exceptionnellement pure By, avec une morphologie ressemblant à celle de l'alumine ρ, un peu plus compacte toutefois en raison de l'effet de réhydratation, cependant que la surface spécifique demeure importante (de l'ordre de 50 m²/g).

La déshydratation progressive puis la calcination de cette bayerite conduisent aux alumines ρ, η, θ, α (vide poussé) ou η, θ, α (pression atmosphérique). L'évolution de la morphologie est analogue à celle de la série dérivée d'hydrargillite.

La déshydratation de la boehmite à l'air ou sous vide à 400 °C donne de l'alumine γ, de surface spécifique relativement faible (80 m²/g). La calcination de l'alumine γ provoque sa transformation progressive en alumine δ qui est obtenue bien cristallisée vers 900-1 000 °C. L'alumine δ a une faible surface spécifique (25 m²/g) et une morphologie rappelant celle de la boehmite qui lui a donné naissance (fig. 2*d*).

La photographie électronique laisse apercevoir la structure spongieuse des éléments provoquée par le départ de l'eau. L'alumine δ donne à son tour α-Al_2O_3 à température suffisamment élevée, 1 200 °C, le passage s'effectuant, au moins partiellement, par la forme θ.

Ainsi 11 hydrates cristallisés et alumines pseudo-anhydres ou anhydre peuvent être obtenus dans une série homogène de préparations au départ de la seule hydrargillite H. Ce résultat montre en particulier que les alumines de transition, même si elles ne peuvent être toutes considérées comme de véritables modifications cristallines, correspondent à des états caractéristiques, et non accidentels, de l'alumine.

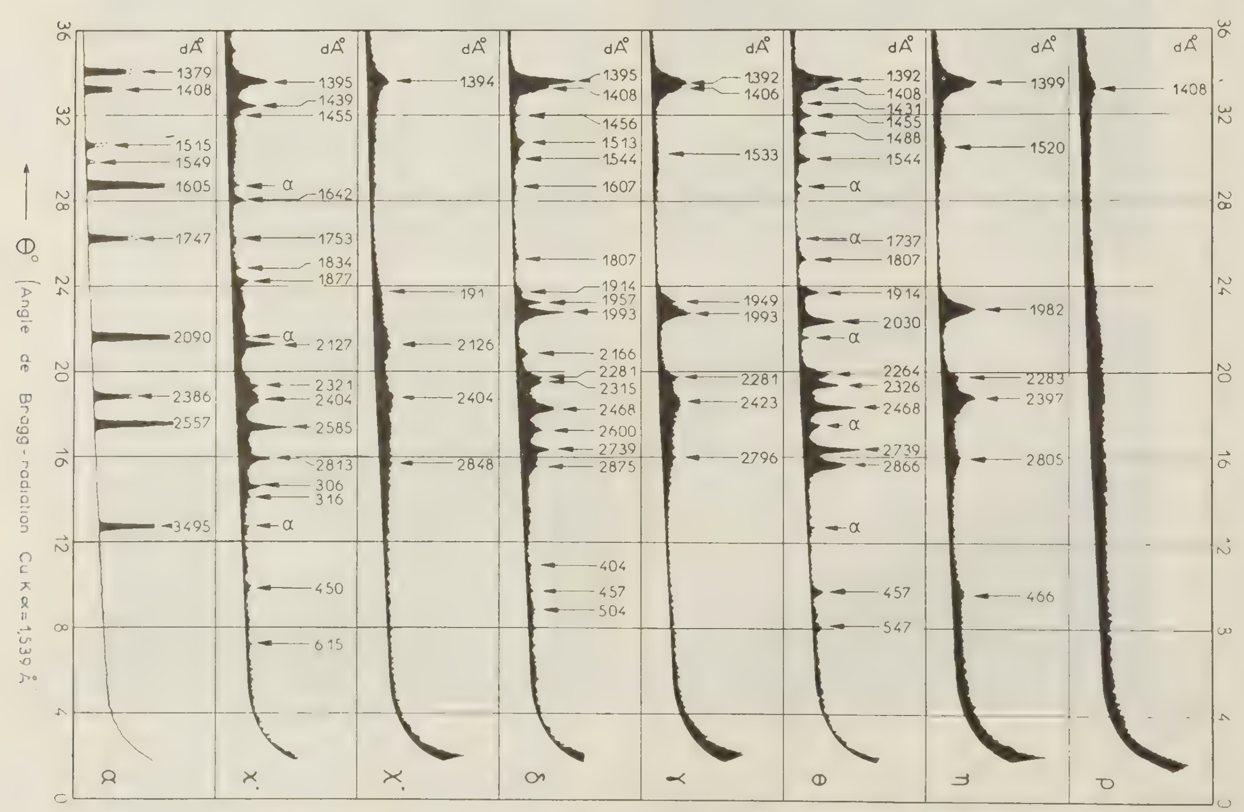


Fig. 3. — Enregistrements diffractométriques (pour α-Al_2O_3, les pics de diffraction ont été tronqués au 1/3 de leur hauteur réelle).

4° La *boehmite* B est obtenue aisément par réhydratation par l'eau sous pression, vers 200-300 °C, des hydrates H, By, ou des alumines χ*, ρ ou η par exemple. Ce processus est accompagné de *recristallisation* et la forme et les dimensions des cristaux obtenus dépendent de la température et de la durée du traitement, ainsi que de la réaction (pH) du milieu.

IV — DONNÉES DE DIFFRACTION DE RAYONS X POUR LES ALUMINES DE TRANSITION

Les diagrammes X des produits obtenus dans l'expérience précédente correspondent à des phases simples, et permettent de caractériser ces phases sans ambiguité.

La figure 3 représente les courbes diffractométriques enregistrées pour les phases ρ, η, θ, γ, δ, χ*, κ* et α à l'aide du diffractomètre à compteur (radiation CuKα). Un calibrage effectué avec du quartz pur a permis de déterminer les angles de diffraction avec une précision de 1 à 2/100 de degré. Les distances réticulaires correspondantes ont donc été calculées, pour nos produits, avec une exactitude qui est de quelques unités de la 3e décimale. Les valeurs obtenues pour α-Al_2O_3 par exemple sont en excellent accord avec les données publiées par le Bureau of Standards ([26]).

Les distances réticulaires et intensités relatives de raies pour les huit phases caractéristiques sont consignées dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Données de diffraction de rayons X pour les alumines de transition et α-Al_2O_3.
Distances réticulaires (*d* Å), *intensités relatives* (I, *intensités intégrées*).

ρ (200°C)		η (600°C)		θ (950°C)		γ (500°C)		δ (950°C)		χ* (500°C)		κ* (1000°C)		α (1100°C)	
d Å	I	*d* Å	I	*d* Å	I	*d* Å	I	*d* Å	I	*d* Å	I	*d* Å	I	*d* Å	I
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	6,15	5	»	»
»	»	»	»	5,47	5	»	»	5,04	5	»	»	»	»	»	»
»	»	4,66	10	4,57	15	»	»	4,57	3	»	»	4,50	5	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»	4,04	3	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	3,'95	65
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	3,16	5	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	3,06	12	»	»
»	»	»	»	2,866	55	»	»	2,875	10	2,848	8	»	»	»	»
»	»	2,805	12	»	»	2,796	6	»	»	»	»	2,813	20	»	»
»	»	»	»	2,739	70	»	»	2,739	30	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»	2,600	20	»	»	2,585	40	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	2,557	100
»	»	2,397	50	2,468	70	2,423	30	2,468	40	2,404	15	2,404	25	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	2,386	40
»	»	»	»	2,326	50	»	»	2,315	15	»	»	2,321	15	»	»
»	»	2,283	20	»	»	2,281	20	2,281	15	»	»	»	»		»
»	»	»	»	2,264	35	»	»	2,166	8	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	2,126	15	2,127	30		»
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	2,090	100
»	»	»	»	2,030	50	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	1,982	70	»	»	1,993	55	1,993	50	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	1,949	25	1,957	25	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	1,914	25	»	»	1,914	8	1,91	5	1,877	10	»	»
»	»	»	»	1,807	10	»	»	1,807	3	»	»	1,834	5	»	»
»	»	»	»	1,737	5	»	»	»	»	»	»	1,753	5	1,747	50
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1,642	12	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»	1,607	3	»	»	»	»	1,605	90
»	»	»	»	1,544	20	1,533	3	1,544	5	»	»	»	»	1,549	2
»	»	1,520	12	1,488	15	»	»	1,513	10	»	»	»	»	1,515	10
»	»	»	»	1,455	20	»	»	1,456	5	»	»	1,455	8	»	»
»	»	»	»	1,431	5	»	»	»	»	»	»	1,439	25	»	»
»	»	»	»	1,408	25	1,406	30	1,408	40	»	»	»	»	1,408	35
1,408	10	1,399	80	1,392	65	1,392	50	1,395	60	1,394	35	1,395	45	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1,379	50

Discussion.

Il est intéressant de rapprocher les données nouvellement établies de celles produites en 1950 par Stumpf et al. ([2]) et consignées par Russell dans « Alumina Properties » ([1]). On constate :

1° un accord très satisfaisant pour η, γ et δ-Al_2O_3 ;

2° un accord également satisfaisant pour θ-Al_2O_3 ; cependant les raies à 3.53, 2.56, 2.11, 1.73 et 1.61 Å décrites pour l'alumine américaine semblent devoir être attribuées à α-Al_2O_3.

3° χ (ALCOA) apparaît comme un mélange de χ* *vraie* et de γ ;

4° κ (ALCOA) apparaît comme un mélange de κ* *vraie* et de δ, avec en plus des traces de α.

L'alumine ρ doit être considérée idéalement comme *purement amorphe*. Dans l'exemple donné (fig. 3) l'intensité de la raie faible à 1,408 Å représente moins de 2 % de l'intensité totale diffusée de façon cohérente (estimée après correction pour le fond continu et la diffusion incohérente) entre 0 et 72°. Mais nous avons obtenu d'autres échantillons où la raie en question n'était pas détectable avec l'appareil à compteur. Le voile de diffusion ne présente alors aucun maximum et décroît de façon continue depuis le centre du diagramme jusqu'aux grands angles.

Nous estimons que les données pour les alumines de transition peuvent accuser de légères variations, *étant fonctions de la température finale* à laquelle a été obtenu l'échantillon; il nous a donc semblé utile de préciser ces températures, en tête du tableau VI, pour les différentes phases décrites.

Notons enfin que toutes les alumines de transition, contrairement à α-Al_2O_3, présentent plus ou moins intensément le phénomène de diffusion aux petits angles, en relation avec leur texture poreuse et leur surface spécifique.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous souhaitons que le travail qui vient d'être décrit puisse contribuer à éclairer les recherches ultérieures sur la constitution des alumines. Les points importants qui nous paraissent devoir être soulignés sont les suivants :

1° La nécessité de définir avec rigueur *l'état initial*, c'est-à-dire la nature exacte des produits soumis aux transformations : si les propriétés de l'hydrargillite sont aujourd'hui relativement bien connues, nous avons vu que le concept même de bayerite en tant qu'entité cristallisée demande à être étudié et précisé. Nous avons vu d'autre part que l'assimilation, couramment faite, des gels de pseudoboehmite à des boehmites mal cristallisées est sans fondement et par conséquent non admissible. Nous reviendrons par ailleurs sur ces problèmes.

2° Le rôle important, quelquefois même prépondérant, que peuvent jouer dans le système les phases « *occultes* », c'est-à-dire présentes mais très difficilement décelables : c'est le cas de l'alumine ρ dans certaines alumines activées; c'est le cas de la phase amorphe récemment découverte dans les bayerites structuralement déficitaires. L'analyse aux rayons X, si précieuse pour cet ensemble de recherches, ne peut donner la clé des problèmes que si elle est utilisée en profondeur, qualitativement et quantitativement, et en liaison intime avec les déterminations chimiques et physicochimiques.

3° La description des règles essentielles qui président aux transformations thermiques des divers hydrates et produits dérivés, en fonction des conditions expérimentales, devrait permettre de résoudre les cas particuliers d'applications. Les chercheurs pourront encore être aidés en cela par les données numériques, revisées, caractérisant les principales alumines de transition.

***

Nous remercions la Direction de la Compagnie Péchiney d'avoir bien voulu nous autoriser à publier ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. S. Russell. — *Alumina Properties, Technical Paper N° 10 (revised), Aluminum Company of America*, Pittsburgh, 1956.

(2) H. C. Stumpf, A. S. Russell, J. W. Newsome et C. M. Tucker. — *Ind. Eng. Chem.*, 1950, 42, 1398.

(3) M. K. B. Day et V. J. Hill. — *J. Phys. Chem.*, 1953, 57, 946; *Nature*, 1952, 170, 539.

(4) J. F. Brown, D. Clark et W. W. Elliott. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 84, 84.

(5) R. Tertian, D. Papée et J. Charrier. — Comptes-rendus, 1954, 238, 98.

(6) R. Tertian et D. Papée. — Comptes-rendus, 1953, 236, 1565.
D. Papée et R. Tertian. — *ibidem*, 1953, 236, 1668.

(7) D. Papée, J. Charrier, R. Tertian et R. Houssemaine. — Congrès de l'Aluminium, Paris, Juin 1954.

(8) D. Papée et R. Tertian. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 983.

(9) L. H. Milligan. — *J. Phys. Chem.*, 1922, 26, 247.

(10) H. B. Weiser et W. O. Milligan. — *J. Phys. Chem.*, 1932, 36, 3010; *ibid.*, 1934, 38, 1175.

(11) H. Thibon, J. Charrier et R. Tertian. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 384.

(12) H. P. Rooksby, — X-*ray Identification and Structure of Clay Minerals, The Mineralogical Society*, London, 1951.

(13) L. Blanchin, B. Imelik et M. Prettre. — Comptes-rendus., 1951, 233, 1029.
L. Blanchin. — Thèse, Lyon, 1952.
L. Blanchin, B. Imelik et M. Prettre. — Comptes-rendus., 1953, 236, 1025.
M. Prettre, B. Imelik, L. Blanchin et M. Petitjean. — *Angew. Chem.*, 1953, 65, 549.

(14) J. Charrier et D. Papée. — Comptes-rendus, 1953, 237, 897.

(15) J. H. De Boer, J. M. H. Fortuin et J. J. Steggerda. — *Proc. Kon. Ned. Ak Wet.* 1954, B 57, 170 et 1954, B 57, 434.
J. M. H. Fortuin. — *Thèse*, Delft, 1955.
J. J. Steggerda. — *Thèse*, Delft, 1955.

(16) L. Blanchin, B. Imelik et M. Prettre. — Comptes-rendus, 1953, 236, 1025.

(17) B. Imelik, M. Petitjean et M. Prettre. — Comptes-rendus, 1954, 238, 900.

(18) R. Goton. — *Thèse*, Lyon 1955. Tran Huu The, Thèse, Lyon 1955.

(19) R. Tertian et D. Papée. — Comptes-Rendus, 1955, 241, 1575.

(20) H. Schmäh, *Z. Naturforsch.* — 1946, 1, 323; voir aussi : R. Fricke et K. Jockers. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1950, 262, 3.

(21) B. Imelik, M. Petitjean et M. Prettre. — Comptes-rendus, 1953, 236, 1278.

(22) R. Fricke et K. Jockers. — *Z. anorg. Chem.*, 1951, 265, 41.

(23) R. Willstätter, H. Kraut et O. Erbacher. — *Ber.*, 1925, 58 B, 2448.

(24) E. Calvet, P. Boivinet, M. Noel, H. Thibon, A. Maillard et R. Tertian. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 99.

(25) G. Ervin. — *Acta Cryst.*, 1952, 5, 103.

(26) H. E. Swanson et R. K. Fuyat. — *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, N B S Circular* 539, vol II, June 1953, 15.

N° 17. — COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ DE CONCENTRATION POUR LES SELS UNI-UNI VALENTS EN SOLUTIONS NON AQUEUSES

par N. A. IZMAILOV et E. F. IVANOVA

[*Université d'État de Kharkov, Chaire de Chimie Physique.*]

(*Manuscrit recu le* 4.2.57.)

SOMMAIRE

Nous examinons la variation générale des coefficients d'activité des électrolytes en fonction de la concentration :

$$\log \gamma^* - \sqrt{m}$$

L'interaction électrostatique de Debye entre les ions et l'association ionique (dissociation incomplète) amènent une diminution des valeurs des coefficients d'activité, alors que la solvatation des ions conduit à une augmentation de ces coefficients.

L'allure générale de la courbe de variation des coefficients d'activité est déterminée par l'importance relative des intéractions mentionnées.

Nous avons calculé les coefficients d'activité des sels I-I valents dans le formamide, le méthanol, l'éthanol et dans le butanol normal à l'aide de l'équation de Robinson-Stokes, équation qui tient compte simultanément de l'interaction électrostatique de Debye et de la solvatation des ions.

Nous avons montré que l'équation de Robinson-Stokes décrit quantitativement les propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes dans les milieux dont la constante diélectrique est élevée (formamide-eau) et seulement qualitativement dans les milieux de faible constante diélectrique (alcools).

Dans notre laboratoire, durant ces dernières années, nous avons étudié d'une façon systématique l'effet des solvants non aqueux sur les propriétés des électrolytes : acides, bases et sels [1, 2].

L'influence du solvant sur l'énergie libre des ions des électrolytes forts est estimée à l'aide des cœfficients d'activité.

1) γ_0 qui caractérise ce que l'on nomme l'effet primaire du milieu [1] c'est-à-dire la variation de l'énergie de l'électrolyte lors de son transfert d'une solution aqueuse de force ionique nulle dans une solution non aqueuse de même concentration.

et 2) γ^* qui caractérise la variation de l'énergie des ions lors du passage de ceux-ci d'une solution de force ionique nulle dans une solution de concentration donnée dans le même solvant, c'est-à-dire le coefficient d'activité habituel de concentration.

La variation totale de l'énergie libre est, par conséquent, déterminée par l'expression :

$$\Delta Z = RT \operatorname{Log} \gamma_0 + RT \operatorname{Log} \gamma^*.$$

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés thermodynamiques des électrolytes en solutions non aqueuses. Ce sont principalement les solutions d'acides qui ont été étudiées [1, 3] Pourtant, la formation d'ions MH^+ ou hydroxonium H_3O^+ en même temps que la solvatation et l'interaction des ions complique l'interprétation quantitative des propriétés des solutions d'acides.

L'interaction spécifique des ions salins avec le solvant ou bien est inexistante ou bien se fait sentir beaucoup plus faiblement. C'est pourquoi l'étude quantitative de toutes les formes d'interaction des ions entre eux et avec les molécules du solvant doit être plus simple pour les solutions de sels que pour les solutions d'acides.

Les propriétés des solutions de sels dans les solvants non aqueux ont été peu étudiées et d'une façon non systématique. Ainsi par exemple, dans les alcools, ont seulement été étudiées les propriétés thermodynamiques des solutions relativement diluées : NaCl (jusqu'à 0,1 molaire) dans le méthanol [4], NaI (jusqu'à 0,1 molaire dans l'éthanol [5], KI (jusqu'à 0,15 molaire) et LiCl (jusqu'à 0,65 molaire) dans l'éthanol [6] ainsi que LiCl (jusqu'à 0,1 molaire) dans l'alcool isoamylique [7].

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés des sels, dans des solvants mixtes [8, 19] (principalement dans des mélanges méthanol-eau et éthanol-eau), ainsi que dans d'autres solvants purs [20, 30] : acétonitrile, ammoniac liquide, HF liquide, SO_2 liquide etc...

Dans presque tous les travaux, en règle générale, on étudiait des solutions diluées sur lesquelles on cherchait à vérifier la théorie de Debye et Hückel.

Dans la plupart des cas, les auteurs se contentaient

de comparer la pente des courbes expérimentales $\log \gamma^* - \sqrt{m}$ à la pente théorique, et les valeurs expérimentales des coefficients d'activité avec celles calculées à partir de l'équation de Debye ou à partir de l'équation plus complexe de Gronwall, La Mer et Sandved.

Les différences entre les coefficients d'activité expérimentaux et les coefficients calculés n'étaient expliquées que qualitativement. Dans aucun solvant non aqueux, les chercheurs n'ont étudié les solutions dans tout l'intervalle de concentrations possible, depuis les solutions diluées jusqu'aux solutions saturées.

On ne peut cependant comprendre à fond la nature des solutions si l'on ne prête attention à l'interaction des composants qui se manifeste dans les solutions saturées, car il n'y a pas de frontière définie entre les solutions diluées et saturées et moins encore entre des solutions concentrées.

Par suite de ces considérations nous avons entrepris l'étude des propriétés thermodynamiques des sels en solution, dans différents alcools de concentration variable, s'étendant de solutions très faibles à celles qui sont presque saturées : KBr, NaBr, NaCl, et NaI dans le méthanol, KBr, NaBr et NaI dans l'éthanol et NaI dans le butanol normal.

Les résultats expérimentaux, les calculs des valeurs de $\log \gamma_0$ et $\log \gamma^*$ pour les sels indiqués ainsi que l'interprétation de l'effet primaire du milieu ($\log \gamma_0$ des sels) en fonction des propriétés physicochimiques du solvant ont été donnés dans les publications précédentes [2].

Dans le présent travail nous avons examiné le changement de l'état des ions avec la concentration dans différentes solvants.

Dans le cas général, lors du passage d'une solution électrolytique infiniment diluée à une solution saturée, l'énergie d'une mole d'ions commence généralement par décroître jusqu'à une valeur minimum après quoi elle croît et assez souvent elle dépasse même la valeur qu'elle avait dans l'état d'extrême dilution.

La grandeur qui mesure la variation de l'énergie des ions en fonction de la concentration (m) est le coefficient d'activité γ^*

$$(RT \log \gamma^* = A^*).$$

L'allure générale de la courbe de variation de $\log \gamma^* - \sqrt{m}$ est représentée sur la figure 1.

La diminution de l'énergie des ions avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte est expliquée par la théorie de Debye et Hückel qui tient compte de l'interaction électrolytique de l'ion avec l'atmosphère ionique [3] :

$$\log \gamma^* = -A\sqrt{m} \quad \text{ou} \quad \log \gamma^* = -\frac{A\sqrt{m}}{1 + Ba\sqrt{m}}$$

où a est la distance moyenne entre les ions à proximité maximum, A et B sont des constantes dont les valeurs numériques sont données par la théorie de Debye et Hückel.

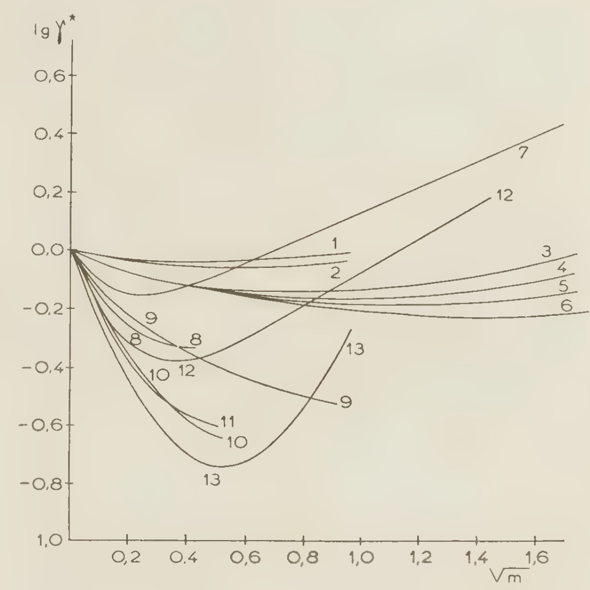


Fig. 1. — Coefficients d'activité de sels uni-univalents dans des solvants non aqueux (formamide : 1 avec NaCl, 2 avec KBr; eau : 3 avec NaI, 4 avec NaBr, 5 avec NaCl, 6 avec KBr; méthanol : 7 avec NaI, 8 avec KBr, 9 avec NaBr, 10 avec NaCl; éthanol : 11 avec NaBr, 12 avec NaI; butanol normal : 13 avec NaI).

En présence dans la solution d'une association ionique [3] ou d'une dissociation incomplète de l'électrolyte, la concentration en ions diminue et devient égale à αm (α est le degré de dissociation). Ceci conduit à une diminution encore plus rapide de l'énergie des ions, rapportée à une mole de l'électrolyte considéré ($\alpha < 1$) et comparée à une solution de même concentration mais sans association ionique et sans dissociation incomplète ($\alpha = 1$)

$$\gamma^*_{exp} = \gamma_i \alpha$$

et

$$\log \gamma^*_{exp} = \log \gamma_i + \log \alpha = \frac{-A\sqrt{m\alpha}}{1 + Ba\sqrt{m\alpha}}$$

L'existence d'un minimum de la courbe

$$\log \gamma^*_{exp} - \sqrt{m}$$

n'est expliquée et n'est prévue ni par l'interaction électrolytique de l'ion avec l'atmosphère ionique, ni par l'association ionique ou la dissociation incomplète.

Un minimum sur la courbe $\log \gamma^*_{exp} - \sqrt{m}$ s'observe cependant avec la plupart des solutions aqueuses

d'électrolyte ([3]), avec des solutions de LiCl et HCl dans des mélanges de méthanol et d'eau ([8]), avec des solutions de NaI dans le méthanol, l'éthanol et le butanol ([2]), avec des solutions de LiCl, NaCl, KBr, et KI dans le formamide ([20]); avec des solutions de KI dans SO_2 liquide ([27]), avec des solutions de NH_4Cl, NH_4 Br, NH_4I et NH_4NO_3 dans l'ammoniac liquide ([29]). Les électrolytes pour lesquels on observe en solution un minimum sur les courbes

$$\log \gamma^*_{\text{exp}} - \sqrt{m},$$

se prêtent relativement bien aux études dans des solvants adéquats.

L'apparition d'un minimum sur les courbes $\log \gamma^*_{\text{exp}} - \sqrt{m}$ s'explique par la solvatation des ions. Lors de la solvatation une partie du solvant est liée dans l'enveloppe solvatée de l'ion. Dans ce cas la concentration de l'électrolyte solvaté peut être exprimée par l'équation suivante :

$$m' = \frac{\frac{1000}{M_1} m}{\frac{1000}{M_1} - nm} = \frac{m}{1 - \frac{M_1}{1000} nm} \tag{3}$$

où n est le nombre de solvatation de l'électrolyte, M_1 est le poids moléculaire du solvant. Puisque $M_1 < 1\,000$, $m' > m$. On peut montrer que le phénomène de solvatation conduit à une augmentation de $\log \gamma^*$ et à l'apparition d'un minimum sur la courbe $\log \gamma^* - \sqrt{m}$. Habituellement l'activité a^* est déterminée expérimentalement. Le coefficient d'activité est obtenu chaque fois par division de l'activité par la concentration analytique $\gamma^* = \frac{a^*}{m}$ puisque $m < m'$, γ^* sera encore plus grand que le coefficient d'activité $\gamma^{*\prime}$ obtenu si l'on considère la concentration effective m' ($\gamma^{*\prime} = \frac{a^*}{m'}$).

Dans les solutions diluées, l'augmentation de la concentration consécutive à la solvatation de l'électrolyte est peu importante. Par conséquent l'augmentation du coefficient d'activité résultant de la solvatation est compensée par la diminution du coefficient d'activité consécutive à l'interaction électrolytique de l'ion avec l'atmosphère ionique et à l'association ionique (ou à la dissociation incomplète).

Le coefficient d'activité obtenu expérimentalement diminue quand la concentration augmente. Pour une concentration déterminée de l'électrolyte, l'action des effets causant une augmentation du coefficient d'activité devient égale à l'action des effets causant sa diminution. Pour cette concentration de l'électrolyte le coefficient d'activité prend une valeur minimum. Pour un nouvel accroissement de la concentration, l'augmentation du coefficient d'activité consécutive à la solvatation dépasse la diminution du coefficient d'activité consécutive à l'interaction de l'ion avec l'atmosphère ionique et à l'association ionique (ou à la dissociation incomplète).

Le coefficient d'activité, obtenu expérimentalement dans ce domaine de concentration augmente quand la concentration croît.

La solvatation doit se manifester sous deux aspects :

1) Par la variation de la concentration résultant de la *liaison* d'une partie du solvant dans l'enveloppe solvatée des ions et 2) par la variation de l'énergie de liaison des molécules du solvant avec l'ion, aussi bien lors du changement de composition des ions solvatés, que lors de l'augmentation de la concentration effective des ions à composition constante.

L'effet de la solvatation doit se manifester :

1) D'autant plus que la constante diélectrique du solvant est plus élevée car pour de grandes valeurs de D, l'association ionique se manifeste seulement pour de fortes concentrations d'électrolyse, 2) d'autant plus que le poids moléculaire du solvant est plus élevé car, d'après l'équation ([3]), m' se différencie fortement de m pour les grandes valeurs de M_1.

3) D'autant plus que la concentration de l'électrolyte est plus élevée . Dans le cas d'électrolytes peu solubles, souvent la concentration de la solution saturée n'atteint pas encore les valeurs pour lesquelles l'effet de solvatation dépasse l'effet d'interaction des ions avec l'atmosphère ionique et celui de l'association ionique. C'est pour cette raison que l'on n'observe pas de minimum sur les courbes

$$\log \gamma^* - \sqrt{m}$$

pour les solutions d'électrolytes relativement peu solubles.

Sur la figure 1 sont portées des courbes

$$\log \gamma^* - \sqrt{m}$$

pour des solubtions de certains sels I-I valents dans l'eau et dans des solvants non aqueux.

On voit un minimum sur la courbe

$$\log \gamma^* - \sqrt{m},$$

minimum qui apparaît pour des solutions de sels à grande solubilité. Plus la valeur de la constante diélectrique du solvant est petite, plus le minimum est accentué. Cela se déduit de la théorie de Debye et Hückel suivant laquelle les coefficients d'activité sont d'autant plus petits que la valeur de D est plus faible. L'ordre d'apparition du minimum dans l'eau, le méthanol, le formamide correspond à celui que .l'on attendait de la comparaison des poids

moléculaires des solvants :

$$M_{H_2O} < M_{CH_3OH} < M_{HCONH_2}$$

et m_{min} dans $H_2O > m_{min}$ dans $CH_3OH > m_{min}$ dans $HCONH_2$

(pour un seul et même électrolyte).

Cependant dans la série des alcools, l'ordre des minima est l'inverse de celui auquel on doit s'attendre :

m_{min} dans $n - C_4H_9OH > m_{min}$ dans $C_2H_5OH > m_{min}$ dans CH_3OH pour des solutions de NaI, bien que $M_{C_4H_9OH} > M_{C_2H_5OH} > M_{CH_3OH}$.

Une telle suite des minima pour les alcools s'explique vraisemblablement par le fait que l'interaction de l'ion avec l'atmosphère ionique et l'association ionique augmentent du méthanol au butanol, alors que la nature chimique du solvant reste la même.

Le déplacement du minimum est dû à ce que la somme des effets d'interactions des ions avec l'atmosphère ionique et d'association ionique dépasse l'effet de solvatation.

L'allure de la courbe $\log \gamma^* - \sqrt{m}$ est déterminée non seulement par les propriétés physiques, mais aussi par les propriétés chimiques du solvant comme du soluté.

Robinson et Stokes [40] ont établi une équation pour $\log \gamma^*$ qui tient compte de la variation de concentration de l'électrolyte par suite de la solvatation. Cette équation tient compte aussi de l'effet de solvatation ainsi que de l'interaction des ions avec l'atmosphère ionique :

$$\log \gamma^* = -\frac{A\sqrt{m}}{1 + Ba\sqrt{m}} - \frac{n}{\nu} \log a_1 - \log\left[1 - \frac{M_1}{1000}(n - \nu)m\right] \quad (4)$$

où a_1 est l'activité du solvant.

L'application de l'équation (4) à des solutions aqueuses d'électrolytes concorde bien avec les données expérimentales dans un large intervalle de concentrations, allant dans des cas particuliers jusqu'à 4-5 m [40]. Pour les solutions diluées l'équation (4) s'identifie à l'équation (1) car le deuxième et le troisième termes de l'équation (4) deviennent très petits, aussi peut-on les négliger.

Pour les solutions moyennement concentrées, l'importance des deux derniers termes de l'équation (4) augmente, surtout pour le second qui, en première approximation, est une fonction linéaire de la concentration de l'électrolyte. Dans ce sens le second terme de l'équation (4) est analogue au terme empirique de l'équation de Debye et Hückel.

$$\log \gamma^* = \frac{-A\sqrt{m}}{1 + Ba\sqrt{m}} + G(m) \quad (5)$$

Pour des concentrations encore plus fortes la valeur de la somme du second et troisième termes de l'équation (4) devient égale au premier terme, après quoi elle devient supérieure à ce dernier.

Cette somme a un signe opposé à celui du premier terme. Les coefficients d'activité, calculés à l'aide de l'équation (4) passent par un minimum, correspondant aux données expérimentales. Robinson et Stokes déterminent empiriquement le paramètre n (nombre de solvatation).

Il convient de remarquer que l'équation (4) a pour origine l'équation de Poisson, de même que l'équation (1). Lorsqu'on établit l'équation (4), de même que l'équation (1), on ne se préoccupe pas de l'individualité chimique des ions de l'électrolyte ni de celle des molécules du solvant. L'équation (4) tient compte de l'effet de solvatation uniquement en tant qu'effet amenant une variation de la concentration réelle de l'électrolyte et ne tient compte ni de l'effet de l'électrolyte sur la structure du solvant, ni de la possibilité d'apparition de nouveaux composés par association, ni de la variation avec l'augmentation de la concentration de l'énergie de liaison des molécules du solvant avec l'ion, etc..., c'est pourquoi l'équation (4) doit être utilisée pour des solutions d'électrolytes bien solubles dans des milieux à valeur élevée de la constante diélectrique.

En plus des travaux de Robinson et Stokes il y eût plusieurs tentatives pour prévoir et expliquer théoriquement l'apparition d'un minimum sur les courbes $\log \gamma^* - \sqrt{m}$; ce sont les travaux de Bagchi et Dutta [41]; de Wicke et Eigen [42]. Bagchi et Dutta en substituant à la répartition de Boltzman une répartition se déduisant d'une statistique semblable à celle de Fermi-Dirac en ont tiré une équation donnant $\log \gamma^* = f(m)$. D'après cette équation la courbe de variation de $\log \gamma^* - \sqrt{m}$ passe par un minimum. Une condition indispensable pour l'application de la statistique de Fermi-Dirac est que les particules consédérées possèdent des fonctions d'ondes asymétriques. Si cette condition est satisfaite (comme par exemple pour les ions Na^+ et Cl^-) la statistique de Fermi-Dirac n'est applicable que si la condition de dégénérescence est remplie [43].

Pour les solutions cependant la condition de dégénérescence n'est pas remplie, c'est pourquoi la légitimité de l'utilisation d'une statistique semblable à celle de Fermi-Dirac, est très douteuse. Dans le travail de Wicke et Eigen on utilise la conception du nombre de « cellules » qui peuvent être occupées par les ions en solution. Le nombre de « cellules » est limité, ce qui conduit à la « saturation » de l'atmosphère ionique. Les auteurs en déduisent une fonction de distribution des ions et obtiennent une équation semblable à l'équation de Bagchi et Dutta.

La courbe de variation des coefficients d'activité en fonction de la concentration passe par un mini-

mum. Néanmoins, l'équation de WICKE et EIGEN est très complexe, aussi n'est-il pas commode de s'en servir pour les calculs.

Nous avons appliqué l'équation de ROBINSON et STOKES [4] à des solutions de sels I-I valents dans le formamide d'après les données de E. N. VASSENKO [20] (D = 124,23 à la température de congélation du formamide, 2,55° C).

Pour les calculs nous avons utilisé les valeurs portées dans le tableau I.

TABLEAU I

Electrolyte	n	a	Electrolyte	n	a
LiCl	5,1	6,60	KI	4,4	4,5
NaCl	4,2	4,00	KNO_3	0	0,71
KCl	3,5	4,00	RbCl	2,5	4,5
KBr	3,8	4,16	CsCl	1,0	4,15

Les valeurs de a ont été obtenues d'après les données expérimentales [20] de γ^* et par extrapolation de la courbe $\left(-\frac{A\sqrt{m}}{\log \gamma^*} - B\sqrt{m}\right)$. Les valeurs de log a sont données dans le travail [20].

Les résultats du calcul de γ^* pour les sels dans le formamide au moyen de l'équation (4) et leur comparaison avec les résultats expérimentaux sont portés dans le tableau II. L'équation (4) est utilisée pour des solutions de LiCl, NaCl, KCl, KBr, KI RbCl et CsCl dans le formamide.

Le comportement des solutions de KNO_3 dans le formamide est bien représenté par l'équation I pour $a = 0{,}71$, c'est-à-dire $n = 0$. Le nombre de solvatation croît avec l'augmentation du poids atomique et du rayon de l'anion dans la série KCl < KBr < KI et décroît avec l'augmentation du poids atomique et du rayon du cation dans la série LiCl > NaCl > KCl > RbCl > CsCl.

De cette façon l'équation (4) est applicable aux déterminations quantitatives de γ^* pour des solutions d'électrolytes dans des milieux de poids atomique relativement peu élevé et de constante diélectrique élevée. Nous avons utilisé l'équation (4) pour le calcul de γ^* dans des solutions de sels I-I valents dans différents alcools : KBr, NaCl, NaBr et NaI dans le méthanol (D = 31,57); NaBr et NaI dans l'éthanol (D = 24,3) et NaI dans le butanol normal [2] (D = 17,1).

De tous les sels mentionnés, seul NaI présente un minimum sur la courbe log $\gamma^* - \sqrt{m}$. NaI est bien soluble, alors que KBr, NaCl, et NaBr se dissolvent relativement mal dans les alcools.

Pour obtenir les valeurs de log a, nous avons utilisé l'équation de DUHEM-GIBBS représentée sous la forme :

$$\log Q_1 = -\frac{M_1\nu}{2{,}3 \times 1000}\left(m + \int_1^{\gamma} m\, d \log \gamma^*\right) \qquad (6)$$

TABLEAU II

Cœfficents d'activité expérimentaux et calculés des sels I-I valents dans le formamide.

Valeurs de

m	LiCl exp.	LiCl calc.	NaCl exp.	NaCl calc.	KCl exp.	KCl calc.	KBr exp.	KBr calc.
0,02	— 0,026	— 0,022	— 0,029	— 0,026	— 0,029	— 0,027	— 0,033	— 0,029
0,05	— 0,032	— 0,029	— 0,037	— 0,040	— 0,038	— 0,041	— 0,045	— 0,042
0,1	— 0,032	— 0,031	— 0,041	— 0,044	— 0,042	— 0,046	— 0,054	— 0,052
0,2	— 0,027	— 0,030	— 0,044	— 0,049	— 0,046	— 0,053	— 0,061	— 0,060
0,3	— 0,019	— 0,020	— 0,043	— 0,047	— 0,048	— 0,056	— 0,061	— 0,061
0,4	— 0,008	— 0,007	— 0,040	— 0,048	— 0,047	— 0,054	— 0,058	— 0,059
0,5	— 0,004	— 0,005	— 0,034	— 0,037	— 0,047	— 0,051	— 0,055	— 0,056
0,6	— 0,017	— 0,013	— 0,029	— 0,030	— 0,046	— 0,046	— 0,048	— 0,052
0,7	— 0,030	— 0,035	— 0,022	— 0,022	— 0,044	— 0,042	— 0,045	— 0,46
0,8	— 0,044	— 0,044	— 0,015	— 0,012	— 0,041	— 0,037	— 0,039	— 0,040

m	KI exp.	KI calc.	RbCl exp.	RbCl calc.	CsCl exp.	CsCl calc.	KNO_3 exp.	KNO_3 calc.
0,02	— 0,032	— 0,029	— 0,032	— 0,028	— 0,035	— 0,032	— 0,040	— 0,039
0,05	— 0,044	— 0,041	— 0,044	— 0,040	— 0,032	— 0,047	— 0,062	— 0,064
0,1	— 0,052	— 0,050	— 0,054	— 0,051	— 0,067	— 0,069	— 0,086	— 0,086
0,2	— 0,052	— 0,056	— 0,063	— 0,064	— 0,083	— 0,081	— 0,119	— 0,120
0,3	— 0,052	— 0,055	— 0,066	— 0,067	— 0,095	— 0,033	— 0,162	— 0,161
0,4	— 0,047	— 0,051	— 0,069	— 0,068	— 0,099	— 0,103	— 0,179	— 0,178
0,5	— 0,041	— 0,044			— 0,101	— 0,111	— 0,194	— 0,197
0,6	— 0,036	— 0,037					— 0,207	— 0,207
0,7	— 0,029	— 0,029					— 0,221	— 0,220
0,8	— 0,021	— 0,020					— 0,240	— 0,240
0,9							— 0,250	— 0,249

L'intégrale $\int_{m}^{\gamma^*} d \log \gamma^*$ a été résolue graphiquement. Dans les calculs nous avons utilisé deux valeurs de n : n_1, somme des nombres de solvatation des ions tirés de considérations géométriques et n_2, somme des nombres de solvatation des ions tirés de données sur la mobilité des ions et sur les densités des solutions [44]. De plus CORDIER [44] suppose que le nombre de solvatation de l'ion I^- est égal à zéro dans tous les solvants.

Solvant	Méthanol				Ethanol		*n*-butanol
sel	KBr	NaCl	NaBr	NaI	NaBr	NaI	NaI
n_1	14	14	14	14	12	12	12
n_2	2,2	3,7	3,2	2,7	3,3	2,53	—

Les valeurs du paramètre a — plus petite distance de rapprochement moyen des ions — calculées à partir des données sur la mobilité des ions et les coefficients d'activité des sels considérés dans l'eau et les alcools sont comprises entre 4 et 6 Å [2]. A cause de cela nous utilisons la valeur moyenne

$$a = 5{,}4 \text{ A}.$$

Pour comparer nous avons calculé γ^* par l'équation (1) qui ne tient compte que de l'interaction des ions avec l'atmosphère ionique. Nous désignerons les coefficients d'activité obtenus à partir de l'équation (1) par γ_1^*; ceux obtenus à partir de l'équation (4) à l'aide de n_1 par γ_2^*; ceux obtenus à l'aide de n_2 par γ^*_3 Les résultats du calcul sont portés sur la figure 2.

Pour les solutions de KBr dans le méthanol, $\gamma_2^* > \gamma^*_{exp}$, mais γ_2^* et γ^*_2 concordent approximativement avec γ^*_{exp} De plus m diffère peu de m_1 du fait que la solubilité relativement faible du sel. La solvatation de KBr dans le méthanol ne joue donc probablement pas un rôle important.

Pour les solutions de NaCl dans le méthanol pour chaque concentration,

$$\gamma^*_2 > \gamma^*_3 > \gamma^*_1 > \gamma^*_{exp}$$

De plus, tous les coefficients d'activité calculés sont nettement plus grands que γ^*_{exp}. Ceci permet de supposer que, dans les solutions de NaCl dans le méthanol, l'association ionique joue un rôle important car la constante diélectrique du méthanol est assez faible.

Pour les solutions de NaBr dans le méthanol, la prise en considération de la solvatation conduit à des valeurs de γ^*_2 et γ^*_3 qui concordent avec γ^*_{exp} jusqu'à $\sqrt{m} < 0{,}3$, après quoi elles deviennent plus grandes que γ^*_{exp}. De plus la courbe $\log \gamma^*_2 - \sqrt{m}$ passe par un minimum pour $\gamma^*_{exp} = 0{,}45$, alors que la courbe $\log \gamma^*_{exp} = f(m)$ ne présente pas de minimum.

Les valeurs de γ_1^* concordent mieux avec les γ^*_{exp}; néanmoins dans les solutions proches de la saturation $\gamma_2^* > \gamma^*_1$. En même temps $\gamma_2^* > \gamma^*_3$. Il est clair que dans les solutions diluées de NaBr dans le méthanol, le rôle essentiel est joué par l'interaction électrostatique des ions; cependant avec l'augmentation de la concentration, l'association ionique et la solvatation se manifestent toutes deux, mais de façon telle que dans des solutions modérément concentrées l'interaction globale devient égale à l'action électrostatique. C'est seulement dans les solutions proches de la saturation que l'effet d'association toujours croissant conduit à ce que γ_1^* et γ_3^* deviennent supérieurs à γ^*_{exp}.

Ceci permet de supposer que pour les solutions de NaBr dans le méthanol, en plus de l'interaction électrostatique des ions et de la solvatation, il convient de tenir compte de l'association ionique qui compense l'effet de solvatation dans un domaine de concentration assez large. Si l'association ionique en solution n'avait pas lieu, la courbe $\log \gamma^*_{exp} - \sqrt{m}$ serait décrite par l'équation (4) dans tout l'intervalle de concentration, ce qui ne correspond pas à la réalité.

L'association se manifeste d'une manière encore plus forte dans les solutions de NaBr dans l'éthanol.

Pour

$$\sqrt{m} > 0{,}1, \qquad \gamma^*_2 > \gamma^*_3 > \gamma^*_1 > \gamma^*_{exp}$$

L'existence de l'association est confirmée par le fait que la courbe de $\log \gamma_2^* - \sqrt{m}$, et même celle de $\log \gamma_3^* - \sqrt{m}$ (pour une très faible valeur de $n_2 = 3{,}3$) passe par un minimum, alors que la courbe de $\log \gamma^*_{exp} - \sqrt{m}$ ne présente pas de minimum Néanmoins l'équation (4) ne donne, aussi bien lors de l'utilisation des valeurs de n_1 que lors de l'utilisation de celles de n_2 qu'une concordance qualitative entre les coefficients d'activité calculés et ceux obtenus expérimentalement.

Pour les courbes $\log \gamma^* - \sqrt{m}$ calculées et expérimentales il n'y a coincidence ni dans la position du minimum ni dans la valeur des coefficients d'activité au point minimum. Pour les solutions du sel NaI, bien soluble dans différents alcools, il ne suffit pas de tenir compte et de l'interaction électrostatique des ions et de la solvatation. Les résultats montrent la possibilité de l'utilisation de l'équation (4), qui tient compte simultanément de l'interaction électrostatique des ions d'après DEBYE et de la solvatation des ions, pour le calcul des coefficients d'activité des solutions d'électrolytes dans des milieux à vapeur élevée de la constante diélectrique (eau, formamide). Cependant le fait de tenir compte simultanément des effets précités est déjà insuffisant pour des solutions d'électrolytes dans des milieux à valeur faible ou moyenne de la constante diélectrique, et dans ces cas l'équation (4) ne conduit qu'à une concordance qualitative entre les valeurs calculées des coefficients d'activité et les valeurs expérimentales.

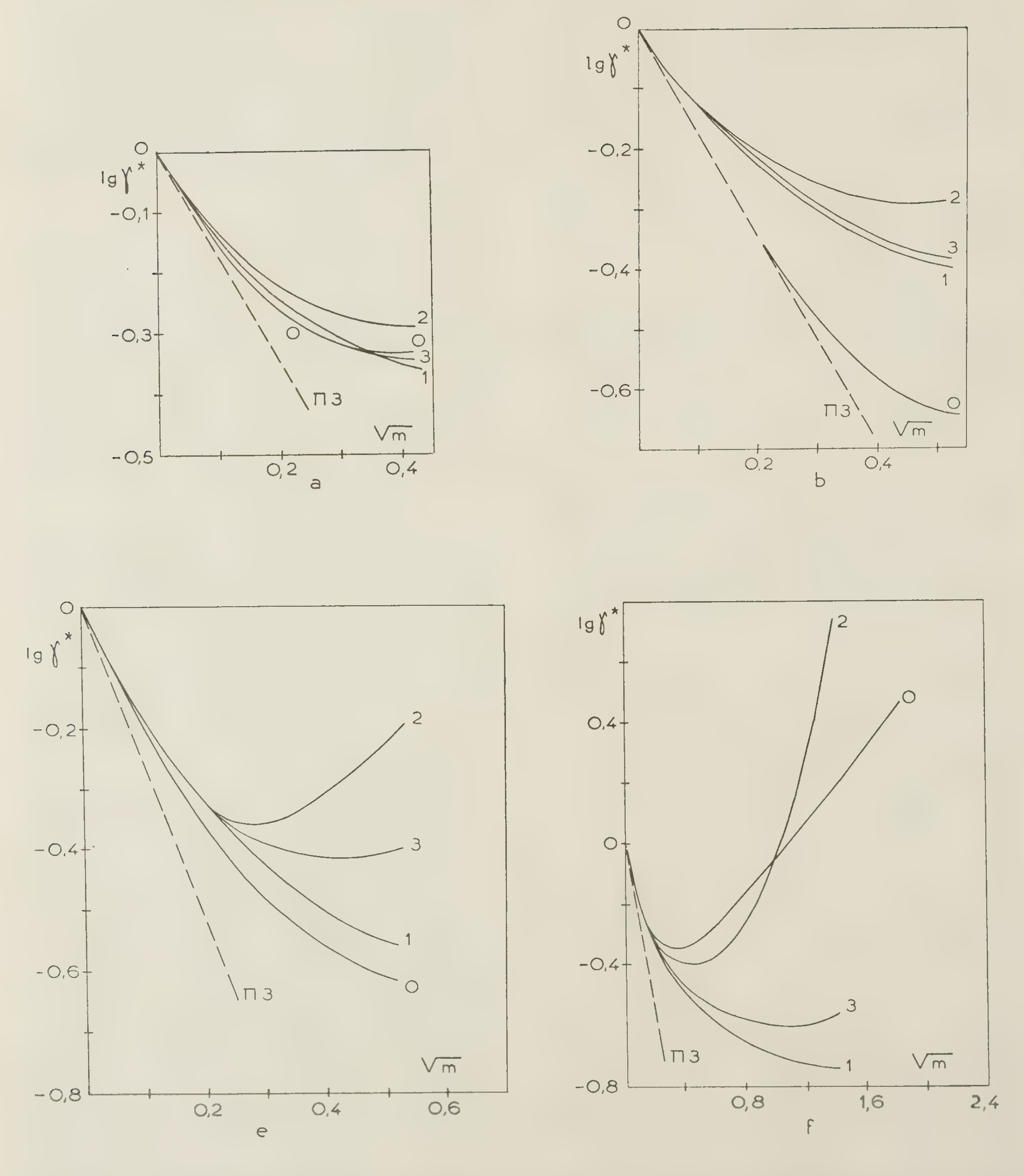
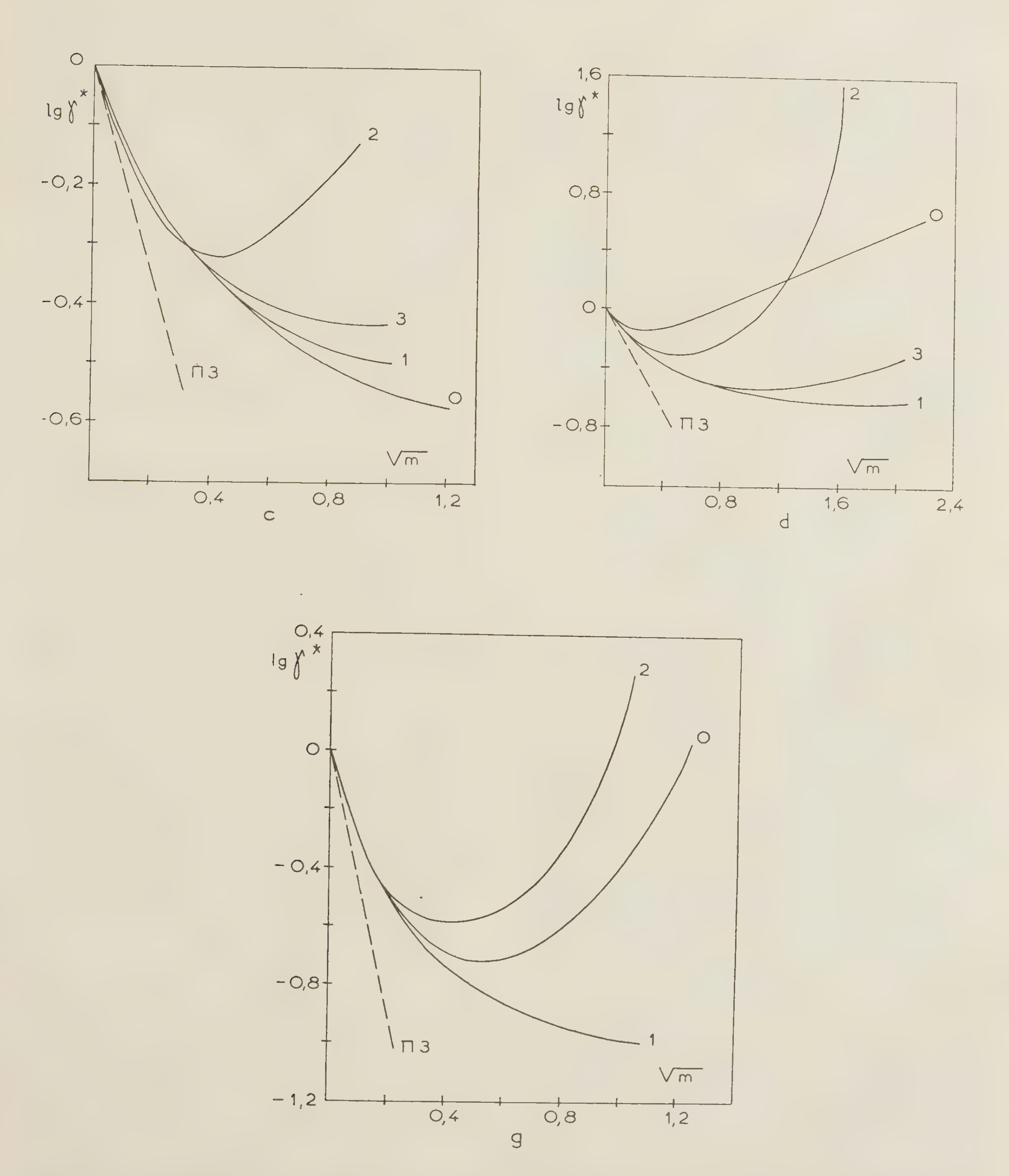


Fig. 2. — Comparaison des grandeurs expérimentales de log γ^*_{exp} et des grandeurs calculées de log γ^*_1, log γ^*_2 et log γ^*_3 pour des solutions de sels uni-univalents dans différents alcools (courbe 0: valeurs expérimentales; courbe 1: valeurs calculées à l'aide de l'équation (1); courbe 2:. valeurs calculées à l'aide de l'équation (4) avec utilisation



de n_1; courbe 3 : valeurs calculées à l'aide de l'équation (4) avec utilisation de n_2. Solutions dans le méthanol : *a* avec KBr, *b* avec NaCl, *c* avec NaBr, *d* avec NaI. Solutions dans l'éthanol : *e* avec NaBr, *f* avec NaI. Solutions dans le butanol normal : *g* avec NaI. Droite en pointillé : loi-limite de Debye.

Conclusions.

1) On a calculé les coefficients d'activité pour les solutions de : LiCl, NaCl, KBr, KCl, KI, KNO_3, RbCl et CsCl dans le formamide, pour KBr, NaCl, NaBr et NaI dans le méthanol, NaBr et NaI dans le butanol d'après l'équation qui tient compte simultanément de l'interaction électrostatique des ions et de la solvatation.

2) La prise en considération simultanée de l'interaction électrostatique des ions et de la solvatation conduit à une concordance quantitative entre les valeurs calculées et expérimentales des coefficients d'activité dans le cas des solutions d'électrolytes dans des milieux à constante diélectrique élevée.

Mais ces effets ne décrivent que qualitativement le comportement des solutions d'électrolytes dans des milieux à valeurs moyennes ou faibles de la constante diélectrique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) N.A. Izmaïlov. — *J. Chim. Phys.* (russe) 1954, **28**, 2047; 1949, 23, 647; 1949, 23, 689.
N.A. Izmaïlov, I.F. Zabara. — *J. Chim. Phys.* (russe) 1946, 20, 165.
N.A. Izmaïlov, V.V. Alexandrov. — *J. Chim. Phys.* (russe), 1950, 24, 1004.
(2) N.A. Izmaïlov, E.F. Ivanova. — *J. Chim. Phys.* (russe), 1955, 29, 1422; 1955, 29, 1465.
(3) G. Harned, B. Owen. — *Physical Chemistry of electrolytic solutions.*
(4) J.H. Wolfenden, C.P. Wright, M.L.R. Kane, R.S. Buckley. — *Trans. Faraday Soc.*, 1927, 23, 491;
H. Ulich, G. Spiegel. — *Zeit. Phys. Chem.*, 1936-1937, A 177 103.
(5) J.P. Partington, H.G. Simpson. — *Trans. Faraday Soc.*, 1930, 26, 625.
(6) J.N. Pearce, M.L. Dowell. — *Journ. Phys. Chem.*, 1936, 40, 845.
(7) F.I. Traktenberg, A.I. Brodsky. — *J. Chim. Phys.* (russe), 10, 725.
F. Traktenberg. — *Bulletin de l'Institut de Chimie Physique Pissarevski* (Ukraine), 1938, 11, 99.
(8) G. Akerlof. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 2353.
(9) B.B. Owen. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 5 , 1926.
(10) J. Butler, A.R. Gordon. — *J. Amer. chem. Soc.*, 1948, 70, 2276.
(11) L.A. Hansen, J.W Williams. — *J. Amer. chem. Soc.*, 1930 52, 2759.
(12) F.H. Mc. Daugall, Ch. E. Bartsch. — *J. Phys. Chem.*, 1936, ·0, 649.
(13) E. Hogge, A.B. Garrett. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 1089.
(14) O.D. Black, A.B. Garrett. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, 65, 862.
(15) A.B. Garrett, R. Bryant, G.H. Kiefer. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, 65, 1905.
(16) J.C. James. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, 3243.
(17) J.E. Rici, G.J. Nesse. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, 64, 2305.
(18) J.E. Rici, A.O. Leo. — *J. Phys. Chem.*, 1941, 45, 1096.
(19) M.V. Noble, A.B. Garrett. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, 66, 231.
(20) E.N. Vassenko. — *Chim. Phys.* (russe), 1947, **21**, 361; 1948, 22, 999; 1949, 23, 959.
(21) G. Spegel, H. Ulich. — *Zeit. Phys. Chem.*, 1936-1937 A 178. 187.
(22) R.P. Seward. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 2610.
(23) R.P. Seward, C.H. Hamblet. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 554.
(24) A.W. Scholl, A.W. Hitchison. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 3081.
(25) L.P. Hammett, A.J. Deyrop. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 1900.
(26) N.A. Nicolaev, I.V. Tananaev. — *C.R. secteur analyse physico-chimique (russe)*, 1950, 20, 184.
(27) W.G. Eversole, F.F. Hart, G.H. Wagner. — *J. Phys. Chem.*, 1943, 47, 703.
(28) W.G. Eversole, A.L. Hanson. — *J. Phys. Chem.*, 1943, 47, 1.
(29) H.W. Ritchey, H. Hunt. — *J. Phys. Chem.*, 1939, 43. 407.
(30) W.E. Larson, H. Hunt. — *J. Phys. Chem.*, 1935, 39, 877.
(31) V.J. Anhorn, H. Hunt. — *J. Phys. Chem.*, 1941, 45, 451.
(40) R.H. Stokes. R.A. Robinson. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, 70, 1870.
(41) S.N. Bagchi. — *J. Indian Chem. Soc.*, 1950, 27, 199.
M. Dutta, S.N. Bagchi. — *Indian Journ. Phys.*, 1950, 24, 61.
M. Dutta. — *Naturwiss*, 1952, 39, 108.
(42) E. Wicke, M. Eigen. — *Zeit. Elektrochem.*, 1952, 56, 551, 1953, 7, 319.
— *Naturwiss*, 1952, 39, 109.
(43) L. Landaon, E. Livchitz. — *Physique statique Moscou*, 1951, p. 184.
(44) M. Cordier. — *Journ. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 93.

N° 18. — AU SUJET DE LA DÉSHYDROGÉNATION DES ALCOOLS

par A. A. BALANDINE et S. L. KIPERMAN
[*Institut de Chimie Organique,*
N. D. ZELINSKY
Académie des Sciences de l'U.R.S.S.]

(*Manuscrit reçu le* 22.9.56.)

SOMMAIRE

On a examiné la cinétique de la déshydrogénation des alcools sur un catalyseur à surface quasi-homogène en supposant le mécanisme qui se produit en plusieurs stades.

On a obtenu des équations cinétiques conformes aux données expérimentales et qui diffèrent des équations antérieures par l'interprétation des constantes.

On a émis l'hypothèse que la relation de Brönstedt entre l'énergie d'activation et l'effet calorifique des divers stades du processus est valable pour une surface donnée de catalyseur, les valeurs de constantes étant peu modifiées.

On a proposé une interprétation pour l'effet activant de l'eau observé pendant la déshydrogénation des alcools sur le cuivre, ainsi que la formation de faibles quantités d'acide acétique au cours de la réaction.

Conformément aux conceptions cinetiques des réactions catalytiques hétérogènes développées principalement par Hinselwhood et par Schwab [1,2], la vitesse d'un processus sur un catalyseur à surface homogène s'exprime par l'équation (1) à condition qu'elle soit déterminée par l'acte de la réaction élémentaire sur la surface et en l'absence d'interaction entre les particules adsorbées :

$$\omega = K \overline{|_{3}|} \frac{a_z p_z}{1 + \Sigma a_j p_j} \qquad (1)$$

où ω est vitesse de la réaction, K la constante de vitesse, pz et pj les pressions partielles des composants du système, les indices $z = 1, 2, 3$ se rapportent aux composés initiaux, $j = 1, 2, r...$ à toutes les substances présentes dans le système, (c'est-à-dire aux produits de la réaction et aux corps étrangers), a_1 et a_j sont des constantes, considérées habituellement comme des coefficients d'adsorption des composants correspondants, liés exponentiellement aux valeurs de chaleurs d'adsorption des composants sur la surface active du catalyseur.

L'équation (1) découle de la « loi d'action des surfaces » de Langmuir [3], sans tenir compte du facteur exprimant la fraction de la surface libre du catalyseur.

Les données expérimentales (4-12) sur la cinétique de déshydrogénation des homologues inférieurs des alcools aliphatiques s'expriment par l'équation :

$$\omega = K \frac{a_1 p_1}{\Sigma a_j p_j}, \qquad (2)$$

qui s'interprète en se basant sur les notions indiquées plus haut, et qui découle de l'équation (1), si on néglige au dénominateur l'unité par rapport aux autres termes; conformément à cela, les constantes a_j sont considérées comme des coefficients d'adsorption.

L'un des auteurs [14] a montré récemment que les équations du type (2) sont applicables aux processus de déshydrogénation sur les catalyseurs à surface énergétiquement hétérogène, à condition que ces surfaces, appelées « quasi-homogènes » soient caractérisées par la constance du rapport de coefficients d'adsorption des différents composants de la réaction aux divers points de la surface. Cette dernière condition signifie que les chaleurs d'adsorption des composants varient de la même manière, en passant d'un site de la surface quasi-homogène à un autre.

Nous donnerons plus loin, une déduction des équations cinétiques de la déshydrogénation d'alcools qui diffère de celle des travaux (1-12) et tient compte de la quasi-homogénéité de la surface du catalyseur.

Contrairement aux traitements précédents, nous ne ferons, au début, aucune hypothèse sur la nature du processus élémentaire qui détermine la vitesse globale.

Supposons que le processus de déshydrogénation passe par les stades suivants, ayant des vitesses

comparables :

$$\text{I} \qquad C_nH_{2n+1}OH + [K] \underset{v'_1}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} CH_{2n+1}OH[K]$$

$$\text{II} \qquad C_nH_{2n+1}OH \underset{v'_2}{\overset{v_2}{\rightleftharpoons}} C_nH_{2n}O[K] + H_2[K] \tag{3}$$

$$\text{III} \qquad C_nH_{2n}O[K] \underset{v'_3}{\overset{v_3}{\rightleftharpoons}} C_nH_{2n}O + [K];$$

$$\text{IV} \qquad H_2[K] \underset{v'_4}{\overset{v_4}{\rightleftharpoons}} H_2 + [K];$$

Dans le schéma (3) le symbole [K] signifie la surface active du catalyseur v_1, v_2, v_3, v_4 — les vitesses de stades de gauche à droite, caractérisées par les constantes de vitesses K_1, K_2, K_3, K_4, v'_1, v'_2, v'_3, v'_4 sont les vitesses de stades en sens inverse, dont les constantes sont K''_1, K''_2, K''_3, K''_4. D'après la théorie des multiplets ([13]), la surface occupée par les produits de la réaction est, dans ce cas, égale à la surface occupée par le composé initial adsorbé; ainsi, bien que la réaction conduise à l'augmentation du nombre de molécules, on peut ne pas tenir compte de la fraction complémentaire de la surface libre du catalyseur, nécessaire pour l'adsorption des produits.

Si un corps étranger X est présent dans le système, on peut ajouter au schéma (3) le stade :

$$X + [K] \underset{v'_1}{\overset{v_4}{\rightleftharpoons}} X[K] \tag{4}$$

considéré à l'équilibre (c'est-à-dire $v_5 = v'_5$).

D'après la méthode de l'état stationnaire de BODENSTEIN nous considérons que les concentrations superficielles des composants de la réaction restent constantes. La vitesse du processus pour un groupe donné *i* des sites de la surface quasi-homogène, caractérisés par des valeurs de chaleur d'adsorption comprises entre $(\lambda_j)i$ et $(\lambda_j)i + d\lambda$ ($d\lambda$ étant le même pour un composant quelconque, conformément à la définition des surfaces quasi-homogènes indiquée plus haut, est définie comme la différence entre les vitesses dans les deux sens de n'importe quel stade I-IV). La grandeur $d\omega$ sera aussi proportionnelle à la largeur de l'intervalle choisi de la variation de la capacité adsorbante de la surface, dS, qui est, à son tour, fonction de λ, c'est-à-dire $dS = \varphi'(\lambda)d\lambda$. Il en résulte que :

$$d\omega = (v_1 - v'_1)_i dS = (v_2 - v'_2)_i dS = (v_3 - v'_3)_i dS \tag{4}$$

$$(v_4 - v'_4)_i dS \ldots \tag{5}$$

Supposons pour simplifier que la réaction est loin de l'état d'équilibre et qu'elle se passe dans un intervalle de température tel que $v'_2 \ll v_2$, c'est-à-dire :

$$d\omega = (v_1 - v'_1)dS = (v_2)_i dS$$
$$= v_3 - v'_3)_i dS = (v_4 - v'_4)_i dS \tag{6}$$

En désignant par σ_1, σ_2, σ_3, σ_4, les fractions d'un groupe donné de sites occupés par l'alcool, l'aldéhyde ou la cétone (ultérieurement nous appelerons l'aldéhyde l'un ou l'autre produit organique de déshydrogénation de l'alcool), par l'hydrogène ou par un corps étranger, dont les pressions partielles sont égales à p_1, p_2, p_3, p_4, nous avons :

$$(v_1)_i = (K_1)_i p_1(1 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4); \quad (v_4)_i = (K_4)_i \sigma_3;$$
$$(v'_1)_i = (K'_1)_i \sigma_1; \quad (v'_4)_i = (K'_4)_i p_3(1 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4);$$
$$(v_2)_i = (K_2)_i \sigma_1; \quad (v_5)_i = (K_5)_i p_4(1 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4);$$
$$(v_3)_i = (K_3)_i \sigma_2; \quad (v'_5) = (K'_5)_i \sigma_4;$$
$$(v'_3)_i = (K'_3)_i p_2(1 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4). \tag{7}$$

où les indices *i* indiquent que les grandeurs correspondantes se rapportent au groupe *i* des sites de la surface.

En résolvant le système d'équation (6) à l'aide des équations (7) nous obtenons :

$$d\omega = \frac{K_2 \frac{K_1}{K'_1} p_1}{\left(1 + \frac{K_2}{K'_1} + \left(1 + \frac{K_2}{K_3} + \frac{K_2}{K_4}\right) \frac{K_1}{K'_1} p_1 + \left(1 + \frac{K_2}{K'_1}\right) \frac{K'_3}{K_3} p_2 + \left(1 + \frac{K_2}{K'_1}\right) \frac{K_4}{K'_4} p_3 + \left(1 + \frac{K_2}{K'_1}\right) \frac{K_5}{K'_5} p_4\right.} dS \tag{8}$$

(ici les indices *i* sont omis, pour simplifier l'écriture).

Pour passer de l'équation (8) à l'équation cinétique sur toute la surface quasi-homogène, nous allons examiner deux cas limites.

1[er] *cas* : La constante de vitesse de déshydrogénation de l'alcool dur la surface K_2 (stade II) est beaucoup plus petite que les constantes de vitesse de désorption de l'alcool non modifié K'_1 (stade I dans le sens inverse) de l'aldéhyde K_3 (stade III) et de l'hydrogène K_4 (stade IV) :

$$K_2 \ll K'_1; \quad K_2 \ll K_3; \quad K_2 \ll K_4.$$

Dans ce cas, on peut négliger les termes entre les parenthèses du dénominateur, faibles par rapport à l'unité et l'équation (8) devient :

$$d\omega = \frac{K_2 \frac{K_1}{K'_1} p_1}{1 + \frac{K_1}{K'_1} p_1 + \frac{K'_3}{K_3} p_2 + \frac{K_4}{K'_4} p_3 + \frac{K_5}{K'_5} p_4} dS \tag{9}$$

Puisque le rapport des constantes de vitesse dans les deux sens des stades d'adsorption représente le coefficient d'adsorption correspondant, c'est-à-dire :

$$\left.\begin{array}{ll} \frac{K_1}{K'_1} = a_1; & \frac{K'_4}{K_4} = a_3 \\ \frac{K'_3}{K_3} = a_2; & \frac{K_5}{K'_5} = a_4 \end{array}\right\} \tag{10}$$

nous avons au lieu de (9) l'équation :

$$d\omega = (K_2)_i \frac{(a_1)_i p_1}{1 + (a_1)_i p_1 + (a_2)_i p_2 + (a_3)_i p_3 + (a_4)_i p_4} dS \quad (11)$$

Cette expression valable aussi pour le processus sur toute la surface homogène (et non seulement pour un groupe déterminé de lieux) devient après intégration :

$$\omega = K_2 \frac{a_1 p_1}{1 + a_1 p_1 + a_2 p_2 + a_3 p_3 + a_4 p_4} S \quad (12)$$

autant que a_1, a_2, a_3, a_4, K_2, λ ne dépendent pas de S.

En supposant que

$$1 \ll (a_1)_i p_i + (a_2)_i p_2 + (a_3)_i p_3 + (a_4)_i p_4,$$

nous avons d'après (11) :

$$d\omega = (K_2)_i \frac{p_1}{p_1 + \frac{a_2}{a_1} p_2 + \frac{a_3}{a_1} p_3 + \frac{a_4}{a_1} p_1} dS \quad (13)$$

où les termes du dénominateur contiennent les rapports des coefficients d'adsorption et ne dépendent donc pas de S, conformément à la règle fondamentale des processus sur une surface quasi-homogène. En intégrant l'équation (13), nous obtenons l'expression de la vitesse de réaction sur toute la surface quasi-homogène :

$$\omega = K' \frac{p_1}{p_1 + \frac{a_2}{a_1} p_2 + \frac{a_3}{a_1} p_3 + \frac{a_4}{a_1} p_1} \quad (14)$$

où

$$K' = (K_2)_0 \int \varphi(S) dS \quad (14a)$$

$(K_2)_0$ étant la constante de vitesse sur les sites les plus actifs de la surface, c'est-à-dire la part $(K_2)_i$ qui ne dépend pas de S; la fonction $\varphi(s)$ comprend la fraction $(K_2)_i$, qui dépend de S; de la même façon on examine plus loin les autres constantes.

Ainsi dans ce cas, nous obtenons des équations cinétiques qui coincident avec l'équation (2).

2e *Cas :* Supposons, contrairement à ce qui a été admis plus haut, que la constante de vitesse de la déshydrogénation de l'alcool sur la surface K_2 (stade II) est beaucoup plus élevée que les constantes de vitesse de la désorption de l'alcool non modifié, K'_1 (stade I sens inverse), de l'aldéhyde, K_3 (stade III) et de l'hydrogène, K_2 (stade IV) :

$$K_2 \gg K'_1; \quad K_2 \gg K_3; \quad K_2 \gg K_4$$

En négligeant l'unité par rapport aux autres termes, dans chacune des expressions entre parenthèses du dénominateur de l'équation (8), nous obtenons :

$$d\omega = (K_1)_i \frac{p_1}{1 + \left(\frac{K'_1}{K_3} + \frac{K'_1}{K_4}\right)_i \left(\frac{K_1}{K'_1}\right)_i p_1 + \left(\frac{K'_3}{K_3}\right)_i p_2 + \left(\frac{K_4}{K'_4}\right)_i p_3 + \left(\frac{K_5}{K'_5}\right)_i p_4} dS \quad (15)$$

Cette même équation, sous la forme

$$\omega = K_1 \frac{p_1}{1 + \left(\frac{K'_1}{K_3} + \frac{K'_1}{K_4}\right) \frac{K_1}{K'_1} p_1 + \frac{K'_3}{K_3} p_2 + \frac{K'_4}{K_4} p_3 + \frac{K'_5}{K_5} p_4} S \quad (15a)$$

exprime la vitesse de processus sur toute la surface homogène du catalyseur, parce que dans ce cas, les constantes de l'équation ne dépendent pas de S.

Pour passer à la vitesse de la réaction sur toute la surface quasi-homogène du catalyseur, nous allons utiliser la corrélation de Brönsted entre la constante de vitesse et la constante d'équilibre de réactions en solutions, appliquée pour la première fois par Temkine [15] aux processus catalytiques hétérogènes, sous la forme d'un rapport linéaire entre l'énergie d'activation et la chaleur d'adsorption sur différents sites de la surface hétérogène du catalyseur. Une corrélation semblable sous la forme d'une variation proportionnelle entre les surtensions de catalyse et d'adsorption, est encore applicable aux processus se produisant sur des surfaces quasi-homogènes, comme il a été montré par l'un des auteurs [14]. Admettons que dans notre cas, cette corrélation exprime la variation de l'effet calorifique avec l'énergie d'activation E des stades correspondants sur un groupe donné des sites de la surface quasi-homogène :

$$\begin{aligned} E_1 &= -\alpha q_1 + C_1; & E'_1 &= -\beta q_1 + C_1; \\ E_2 &= -\alpha q_2 + C_2; & E'_2 &= -\beta' q_2 + C_2; \\ E_3 &= -\beta'' q_3 + C_3; & E'_3 &= -\alpha'' q_3 + C_3; \\ E_4 &= -\beta''' q_4 + C_4; & E'_4 &= -\alpha''' q_4 + C_4. \end{aligned} \quad (16)$$

Ici

$$\alpha,\ \alpha',\ \alpha'',\ \alpha''',\ \beta,\ \beta',\ \beta'',\ \beta'''$$

sont des constantes positives, et en plus

$$\alpha + \beta = \alpha' + \beta' = \alpha'' + \beta'' = 1$$

étant donné que

$$E'_1 - E_1 = q_1; \qquad E'_2 - E_2 = q_2 \text{ etc.}$$

Pour simplifier admettons que les constantes α sont identiques pour tous les stades, c'est-à-dire

$$\alpha = \alpha' = \alpha'' = \alpha'''.$$

Il est évident que

$$q_1 = \lambda_1;\ q_3 = -\lambda_2;\ q_4 = -\lambda_3 \quad \text{où} \quad \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$$

sont les chaleurs d'adsorption, de l'alcool, de l'aldéhyde

et de l'hydrogène, variant avec les sites de la surface;

$$q_2 = Q + \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4$$

étant donné l'effet calorifique du processus de déshydrogénation Q doit être corrigé pour l'effet calorifique dû à l'adsorption à la surface des composants de la réaction.

Des équations (16) nous passons à la relation entre les constantes de vitesse et les coefficients d'adsorption, étant donné qu'en général

$$K = K_{0e}^{-E/RT} \qquad \text{et} \qquad \mathcal{K} = \mathcal{K}_{0e}^{q/RT}$$

(K_0 et H_0– termes préexponentiels) :

$$\begin{aligned} &(K_1)_i \quad G_1(a_1)_i^{\alpha}; \quad (K'_1)_i \quad G_1(a_1)_i^{-\beta} \\ &(K_2)_i = G'_2\mathcal{K}^{\alpha}\left(\frac{a_2a_3}{a_1}\right)_i^{\alpha} = G_2\left(\frac{a_2a_3}{a_1}\right)_i^{\alpha}; \\ &(K_3)_i = G_3(a_2)_i^{-\beta}; \quad (K'_3)_i = G_3(a_2)_i^{\alpha}; \\ &(K_4)_i = G_4(a_3)_i^{-\beta}; \quad (K'_4)_i = G_4(a_3)_i^{\alpha}. \end{aligned} \tag{17}$$

où G_1, G_2, G_3, G_4 sont des constantes indépendantes du site de la surface; K est la constante d'équilibre du processus; a_1, a_2, a_3 sont comme plus haut, les coefficients d'adsorption. A l'aide des équations (15) et (17) nous avons :

$$d\omega = \frac{G_1(a_1)_i^{\alpha}p_1}{1 + \left[\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta} + \frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}\right] (a_1)_ip_1 + (a_2)_ip_2 + (a_3)_ip_3 + (a_4)_ip_4} dS \tag{18}$$

ou

$$d\omega = \frac{G_1(a_1)_i^{\alpha}p_1}{\left(\frac{1}{a_1}\right)_i + \left[\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta} + \frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}\right]p_1 + \left(\frac{a_2}{a_1}\right)_i p_2 + \left(\frac{a_3}{a_1}\right)_i p_3 + \left(\frac{a_4}{a_1}\right)_i p_4} dS \tag{19}$$

D'après l'évaluation de SCHWAB (2), le terme préexponentiel a_j est de l'ordre 10^{-7} mm^{-1} de Hg, d'où pour $T = 500^{\circ}$ K., en admettant

$$\lambda = 15\,000\text{-}25\,000 \text{ cal.},$$

a_1 est de l'ordre de 1 à 1 000 mm^{-1} Hg ou $\frac{1}{a_1} = 0{,}001$ mm Hg. En négligeant a_1 dans le dénominateur, par rapport aux autres termes, nous obtenons l'équation :

$$d\omega = \frac{G_1(a_1)_i^{-\beta}}{p_1 + \frac{(a_2/a_1)}{\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta} + \frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}} p_2 + \frac{(a_3/a_1)}{\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta} + \frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}} p_3 + \frac{(a_4/a_1)}{\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta} + \frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}} p_4} dS \tag{20}$$

où, de nouveau, les termes du dénominateur ne contiennent que les rapport des coefficients d'adsorption, indépendants des sites de la surface (nous obtenons la même expression, en négligeant l'unité dans le dénominateur de l'équation (18).

En intégrant l'équation (20) nous arrivons à l'équation :

$$\omega = K'' \frac{p_1}{p_1 + \frac{(a_2/a_1)}{\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta} \frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}} p_2 + \frac{(a_3/a_1)}{\frac{G_1}{G_2}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta} + \frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}} p_3 + \frac{(a_4/a_1)}{\frac{G_1}{G_2}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta} + \frac{G_1}{G_2}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)} p_4} \tag{21}$$

où

$$K'' = G_1(a_1)_0^{-\beta} \int \varphi(S)dS \tag{22}$$

$(a_1)_0$ étant le coefficient d'adsorption sur les sites les plus actifs, la fonction $\varphi(S)$ englobant la partie $(a_1)_i$, qui dépend de S.

De même l'équation (14*a*) devient :

$$K' = G'_2\mathcal{K}^{\alpha}\left(\frac{a_2a_3}{a_1}\right)_0^{\alpha} \int \varphi(S)dS \tag{23}$$

où $\varphi(S)$ comprend les parties de toutes les constantes qui dépendent de S.

Comme on le voit, l'équation (21) ne diffère pas de l'équation (2) du point de vue de la variation avec les pressions partielles des composants, mais elle diffère par la signification des constantes dans le dénominateur, qui représentent non plus les coefficients d'adsorption relatifs (c'est-à-dire le rapport du coefficient d'adsorption d'un composant au coefficient d'adsorption du produit initial) comme il s'en suit du ([2]), mais des expressions plus compliquées, contenant les constantes de la corrélation de BRÖNSTED.

Il en résulte que le traitement habituel des constantes dans les équations cinétiques de la déshydrogénation des alcools est dans ce cas inexat.

Examinons la déshydrogénation des alcools sur le cuivre où, d'après les données bibliographiques ([4,8]), les constantes dans le dénominateur de l'équation cinétique, deviennent égales devant p_1 et p_2 et la constante devant p_3 est nulle.

Ceci a été considéré jusqu'à présent comme une indication de l'égalité des coefficients d'adsorption de l'alcool et de l'aldéhyde.

Si on examine ce résultat expérimental du point de vue de l'équation (21) il signifie que :

$$\frac{\frac{a_2}{a_1}}{\frac{G_2}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta}+\frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}}=1 \tag{24}$$

Si, en plus, $a_3 = 0$ (c'est-à-dire que l'adsorption de l'hydrogène dans ces conditions expérimentales est insignifiante), il s'en suit que :

$$\frac{a_2}{a_1}=\left(\frac{G_1}{G_3}\right)^{1/\alpha} \tag{25}$$

Pour $G_1 \cong G_3$, $a_2 \cong a_1$, c'est-à-dire que les coefficients d'adsorption de l'alcool et de l'aldéhyde sont égaux.

L'expression de l'énergie apparente d'activation E, peut être obtenue à partir des équations (22), (23) et (17). Pour le cas examiné (I) nous obtenons à l'aide de l'équation (23) :

$$E = (E)_0 \tag{26}$$

(puisque, d'après l'équation (17)

$$G_1 = (K_2)_0 \left(\frac{a_2 a_3}{a_1}\right)^{\alpha}_0,$$

et l'expression sous l'intégrale dans l'équation (23) ne dépend pas de la température), c'est-à-dire que l'énergie d'activation observée est égale à l'énergie d'activation de la réaction chimique de déshydrogénation de l'alcool sur la surface, notamment sur les sites les plus actifs de celles-ci.

Dans le cas 2, on obtient à partir des équations (21) et (22)

$$E = RT^2\frac{d\log K''}{dT} = RT^2\frac{d\log G_1}{dT} - \beta RT^2\frac{d\log (a_1)_0}{dT}$$

et puisque d'après (17), $G_1 = (K_1)_0\ (a_1)_0^{-\alpha}$,

on a

$$E = (E_1)_0 + (\lambda_1)_0 \tag{27}$$

c'est-à-dire que l'énergie d'activation observée est égale à l'énergie d'activation de la désorption de l'alcool sur les sites les plus actifs de la surface (puisque $E'_1 - E_1 = \lambda_1$).

Le processus de déshydrogénation des alcools peut aussi être examiné à l'aide d'un schéma plus simple :

$$\text{I} \qquad C_nH_{2n+1}OH + [K] \underset{v'_1}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} C_nH_{2n}O[K] + H_2;$$

$$\text{II} \qquad C_nH_{2n}O[K] \underset{v'_1}{\overset{v_2}{\rightleftarrows}} C_nH_{2n}O + [K], \tag{28}$$

où les autres stades du schéma (3) sont compris dans le stade sommaire (I), dont la vitesse de gauche à droite est v_1 et en sens inverse v'_1 et où les constantes de vitesse correspondantes sont K_1 et K'_1. A l'aide d'un raisonnement analogue au précédent, nous obtenons, pour le groupe i des sites de la surface quasi-homogène, en tenant compte de la réaction inverse :

$$d\omega = \frac{(K_1K_3)_i p_1 - (K'_1K'_3)_i p_2p_3}{(K_3)_i + (K_1)_i p_1 + (K'_3)_i p_2 + (K'_1)_i p_3}\,dS \tag{29}$$

d'après l'équation (29) pour $dw = 0$

$$\left(\frac{K_1K_3}{K'_1K'_3}\right) = \frac{p_1}{p_2p_3} = \mathcal{K} = C^{te} \tag{30}$$

c'est-à-dire que le rapport donné des constantes de vitesses d'un stade ne dépend pas du lieu de la surface (conformément aux prévisions thermodynamiques), mais dépend seulement de la température.

En présence d'un corps étranger X dans le système on ajoute au schéma (28) le stade :

$$\text{III} \qquad X + [\mathcal{K}] \underset{v'_5}{\overset{v_5}{\rightleftarrows}} X[K],$$

que nous supposons en équilibre. En négligeant dans le dénominateur le terme $\frac{K_5}{K'_5}K'_1\ p_3p_4$, nous arrivons à l'expression analogue à (29), mais contenant dans le dénominateur le terme $\frac{K_3K_5}{K'_5}p_4$.

A l'aide de la relation de Brönstedt nous avons (voir l'équation 17) :

$$(K_1)_i = G_1\mathcal{K}^{\alpha}(a_2)_i^{\alpha};\quad (K'_1)_i = G_1\mathcal{K}^{-\beta}(a_2)_i^{-\beta};$$
$$(K_3)_i = G_3(a_2)_i^{-\beta};\quad (K'_3)_i = G_3(a_2)_i^{\alpha} \tag{31}$$

Les effets calorifiques des stades étant :

$$q_1 = Q + \lambda_2 \text{ et } q_2 = -\lambda_2$$

(Q étant comme plus haut l'effet calorifique de la réaction, λ la chaleur d'adsorption de l'aldéhyde). En substituant dans (29) nous avons :

$$d\omega = \frac{G_3(a_2)^{-\beta}p_1 - G_3(a_2)_i^{-\beta}\mathcal{K}p_2p_3}{1+\frac{G_1}{G_3}\mathcal{K}^{\alpha}(a_2)_i p_1 + (a_2)_i p_2 + \frac{G_3}{G_3}\mathcal{K}^{-\beta}p_3 + (a_4)_i p_4}\,dS \tag{32}$$

En négligeant comme précédemment au dénominateur l'unité par rapport aux autres termes et après transformation nous obtenons :

$$d\omega = \frac{G_3(a_2)_i^{-\beta}p_1 - G_3(a_2)_i^{-\beta}\mathcal{K}^{-1}p_2p_3}{p_1+\frac{G_3}{G_1}\mathcal{K}^{-\alpha}p_2 + \mathcal{K}^{-1}(a_2)_i p_3 + \frac{G_3}{G_1}\left(\frac{a_4}{a_2}\right)p_4}\,dS \tag{33}$$

Puisque $\mathcal{K}$ est grand (l'équilibre est déplacé vers la droite), et la valeur de $(a_2)_i^{-1}p_3$ est faible, on peut négliger le terme $\mathcal{K}^{-1}\ (a_2)_i^{-1}p_3$ du dénominateur par rapport aux autres termes qui ne dépendent pas des sites sur la surface quasi-homogène. En inté-

grand l'équation (33), nous obtenons donc :

$$\omega = \frac{[G_3(a_2)_0^{-\beta}p_1 - G_3(a_2)_0^{-\beta}\mathcal{K}^{-1}p_2p_3]\varphi(S)}{p_1 + \frac{G_3}{G_1}\mathcal{K}^{-\alpha}p_2 + \frac{G_2}{G_1}\mathcal{K}^{-\alpha}\frac{a_4}{a_2}p_4}\,dS \qquad (34)$$

On arrive à la même équation en partant de (32), en admettant une répartition exponentielle des chaleurs d'adsorption sur une surface donnée du catalyseur et en supposant que $\alpha + \frac{1}{n}$ est voisin de $1 \Big/ \frac{1}{n}$, exposant donné par la loi de répartition.

L'équation (34) concorde avec les équations obtenues précédemment, si on admet que l'adsorption de l'hydrogène est faible. Loin de l'état d'équilibre, l'équation (34) devient :

$$\omega = K''' \frac{p_1}{p_1 + \frac{G_3}{G_1}\mathcal{K}^{-\alpha}p_2 + \frac{G_3}{G_1}\mathcal{K}^{-\alpha}\frac{a_4}{a_2}p_4}, \qquad (35)$$

où

$$K''' = G_3(a_3)_0^{-\beta}\int \varphi(S)dS \qquad (35a)$$

Comme dans le cas précédent les constantes du dénominateur ne peuvent plus être traitées ici comme des coefficients d'adsorption. On doit les considérer comme des rapports des constantes de vitesse des stades correspondants, qui d'après la relation de Brönsted, dépendent des coefficients d'adsorption.

Le tableau 1 présente les valeurs des constantes des équations cinétiques, obtenues par les différents traitements.

L'égalité expérimentalement observée pour la déshydrogénation des alcools sur cuivre des constantes auprès de p_1 et p_2, conduit, dans le cas du schéma (28) à la relation :

$$\left(\frac{G_3}{G_1}\right)^{1/\alpha} = \mathcal{K} \qquad (36)$$

c'est-à-dire qu'elle indique le rapport entre les constantes de la relation de Brönsted et la constante d'équilibre.

L'énergie d'activation du processus s'exprime, dans ce cas, à l'aide des équations (34), (35*a*) et (31) de la façon suivante :

$$E = (E_3)_0 \qquad (37)$$

c'est-à-dire qu'elle est égale à l'énergie d'activation de la désorption de l'aldéhyde des sites les plus actifs de la surface du catalyseur.

Il a été montré dans les travaux cités plus haut [4, 6] ainsi que par l'un des auteurs, à l'aide du calcul statistique [16] que les coefficients d'adsorption des divers homologues inférieurs des alcools sont identiques au cours du processus de déshydrogénation. En plus, les mêmes données expérimentales [4, 6], ainsi que le calcul effectué à l'aide de la théorie des vitesses absolues [16] conduisent à des valeurs voisines pour les vitesses de réaction dans le cas d'homologues du même type, et également pour les valeurs des énergies d'activation. D'après les conceptions exposées plus haut, ces faits permettent d'admettre que pendant la déshydrogénation des alcools homologues de la même série sur une surface donnée d'un catalyseur les valeurs des constantes G, α et β sont très voisines (si les propriétés d'adsorption des homologues sont voisines). En s'exprimant différemment, on peut dire que la corrélation de Brönstedt

TABLEAU I

Constantes dans les équations cinétiques de la déshydrogénation des alcools.

Notations précédentes	Schéma (3)		Schéma (28)
	Cas I équation (14)	Cas II équation (21)	
—	—	—	—
$\frac{a_2}{a_1}$	$\frac{a_2}{a_1}$	$\frac{a_2}{a_1}\left[\frac{1}{\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta} + \frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}}\right]$	$\frac{G_3}{G_1}\mathcal{K}^{-\alpha}$
$\frac{a_3}{a_1}$	$\frac{a_3}{a_1}$	$\frac{a_3}{a_1}\left[\frac{1}{\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta} + \frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}}\right]$	
$\frac{a_4}{a_1}$	$\frac{a_4}{a_1}$	$\frac{a_4}{a_1}\left[\frac{1}{\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta} + \frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}}\right]$	$\frac{G_3}{G_1}\mathcal{K}^{-\alpha}\frac{a_4}{a_2}$
K	$G_2\mathcal{K}^{\gamma}\left(\frac{a_2a_3}{a_1}\right)_0^{\beta}\int\varphi(S)dS$	$G_2(a_1)_0^{-\beta}\int\varphi(S)dS$	$G_3(a_2)_0^{-\beta}\int\varphi(S)dS$

L'absence d'un terme avec la pression partielle d'hydrogène dans le dénominateur de l'équation (35) peut être interprétée comme le résultat d'un rapport défini entre les constantes de vitesse des divers stades.

reste valable quand on passe d'un homologue à l'autre, avec des valeurs voisines des constantes. On peut aussi supposer que cette relation est applicable à d'autres réactions de catalyse organique.

Dans un certain intervalle de température on observe pendant la déshydrogénation des alcools sur le cuivre une action spécifique de petites quantités d'eau ([4]) qui empêche la chute rapide de l'activité du catalyseur. Ce fait peut être interprété d'une part par le déplacement à gauche de l'équilibre du stade rapide :

$$mC_nH_{2n}O[K] = C_{nm}H_{2(mn-2)}O_{m-u}[K] + uH_2O + (2-u)H_2;$$

d'autre part, en admettant que, parallèlement au processus principal, la réaction, dans une faible mesure, s'effectue d'après le schéma :

$$\begin{array}{lrcl} \text{I} & H_2O + [K] & \rightleftharpoons & [K]O + H_2 \\ \text{II} & C_nH_{2n+1}OH + [K]O & \rightleftharpoons & C_nH_{2n}O[K] + H_2O \end{array} \quad (37)$$

De ce point de vue, l'action inhibitrice ou activante de l'eau dépend de la force de liaison [K]O : si la liaison [K]O est forte, le stade I du schéma (37) sera rapide et le stade II lent, ce qui conduira à l'empoisonnement de la surface. Une telle action inhibitrice de l'eau par formation d'oxyde à la surface du catalyseur a été examinée par l'un des auteurs ([17]).

L'oxydation intermédiaire de la surface du catalyseur par l'eau a été observée par exemple au cours de la synthèse des hydrocarbures ([18]).

Dans un intervalle défini de température l'énergie de la liaison [K]O devient optimum, le stade II devient assez rapide ce qui est équivalent à l'activation par l'eau.

La formation de faibles quantités d'acide acétique pendant la déshydrogénation de l'alcool éthylique contenant de l'eau sur le cuivre ([5, 19]) peut être interprètée par le stade I du schéma (37) suivi du stade rapide :

$$CH_3CHO + K[O] = CH_3COOH + [K].$$

Ce schéma nous paraît plus plausible que le schéma envisagé antérieurement ([5]).

Les représentations exposées peuvent être appliquées aux processus de déshydrogénation des hydrocarbures et de déshydrogénation des alcools. Psejetski et ses coll. ([22]) ont récemment interprèté, à l'aide d'un mécanisme impliquant plusieurs stades, la déshydrogénation du butane et du butylène sur un catalyseur à surface homogène.

On voit que les données cinétiques seules ne suffisent pas pour une étude complète du mécanisme de réactions catalytiques hétérogènes. Il n'est pas exclus que les divers corps réagissent dans des conditions différentes d'après des mécanismes différents, indiqués plus haut.

Malheureusement, les données expérimentales permettant de choisir l'un ou l'autre schéma manquent ; mais, par exemple le fait que pendant l'empoisonnement du catalyseur à l'osmium, la vitesse de déshydrogénation de la décaline ne représente que 0,04 de la vitesse de son évaporation de la surface ([8, 21]) c'est-à-dire que $K'_1 \gg K_2$, correspond bien au schéma I. Il est évident qu'une étude expérimentale ultérieure, par exemple à l'aide d'atomes marqués peut utilement aider au choix d'un mécanisme adéquat. Ainsi les récentes recherches ([22]) sur le butane et le butène I effectuées à l'aide de carbone 14 ont montré, que sur un catalyseur oxydant, le butane de déshydrate en butène I, celui-ci à son tour, se déshydrate en butadiène-1,3 d'après le mécanisme exposé dans le 1er cas.

Le but principal de cette étude consiste à stimuler les recherches expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C.N. Hinshelwood. — *The kinetics of the chemical change*, Oxford 1940.
G.M. Schwab. — *Katalyse vom Standpunkt der chem. Kinetik*, Berlin 1931.
(2) G.M. Schwab. — *Advances in catalysis*, II, p. 251, New York, 1951.
(3) J. Langmuir. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 2221, 1916.
(4) A. Bork, A. Balandine. — *Z. phys. Chem.*, 1946, B 33, 55, 73, 435, 443.
(5) A. Bork. — *J. fiz. Khim.*, 1937, 9, 330.
(6) A. Bork. — *J. fiz. Khim.*, 1936, 11, 109; 1939, 13, 421; 1940, 14, 1288.
(7) A. Bork. — *Acta physicochim. U.R.S.S.*, 1939, 11, 409.
(8) A.A. Balandine. — *J. fiz. Khim.*, 1940, 14, 1160.
(9) A. Agronomov. — *Bull. M.G. Ou.*, n° 2, 1951, 109.
(10) A.A. Balandine, E.I. Klabounovski. — *C.R. Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1954, 98, 783.
(11) G.E. Limido, J. Grawitz. — *Bull. Soc. Chim.*, France n° 1, 1954, 42.
(13) A.A. Balandine. — *Acta physicochim U.R.S.S.*, 1947, 22, 81, 101, 338.
(14) A.A. Balandine. — *C.R. Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1953, 93, 55, 273, 475.
(15) M.M. Temkine. — *J. fiz. Khim.*, 1941, 15, 296.
(16) A.A. Balandine. — *C.R. Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1948, 63, 535.
(17) S.L. Kiperman. — *J. fiz. Khim.*, 1954, 28, 389,
(18) A.N. Bachkirov, I.B. Kagan, R.M. Federovitch, M.I. Khotimskaia. — *Trav. Inst. NEFTI de Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1951, 4, 151.
(19) W.G. Palmer. — *Proc. Roy. Soc.*, 1921, A 99, 442.
(20) S. Ia. Pchegetski, G.D. Lioubarski, N.A. Chtchoglova, S.K. Merilainen. — *J. fiz. Khim.*, 1954, 28, 1458.
(21) A.A. Balandine. — *Z. phys. Chem.*, 1930, B 9, 49.
(22) A.A. Balandine, M.B. Neiman, O.K. Bogdanova, G.V. Isagouliane, A.P. Chtchglova, E.I. Popov. — *J. fiz. Khim.*, (sous presse).

N° 19. — THÉORIES DE LA DISTILLATION FRACTIONNÉE ET MESURE DE L'EFFICACITÉ DES COLONNES RECTIFICATRICES

par R. MESTRES

[*Laboratoire d'Analyse et Toxicologie, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*]

(*Manuscrit reçu le* 22.11.57.)

SOMMAIRE

Pour interpréter la disparité des résultats relevés dans la littérature, l'auteur compare les principales théories en usage pour évaluer l'efficacité des colonnes rectificatrices. Il démontre qu'elles sont équivalentes au point de vue mathématique et physique.

Le chimiste organicien, ou analyste, qui désire séparer les éléments d'un mélange de substances volatiles s'adresse à des constructeurs de colonnes rectificatrices quand il ne se contente pas de faire appel au matériel dont il dispose normalement dans son laboratoire. Il est ainsi amené à utiliser des appareils de types divers dont le choix est le plus souvent limité par la quantité de matière à rectifier, de sorte que l'expérience seule lui montrera avec précision la valeur de la séparation effectuée.

Il dispose cependant de diverses méthodes pour prévoir le degré de séparation qu'il peut attendre d'une colonne donnée.

NOTATIONS

Expression des concentrations.

x (liquide), y (vapeur) en fraction molaire
Nx — Ny — en concentration molaire
Cx — Cy — en concentration centésimale % (g/g).

Signification des indices:

a, b, se rapporte au corps A, ou B.
o, se rapporte au contenu du ballon.
d, n, s, se rapporte au distillat, n^ième plateau, ou sommet.
r se rapporte à la base de la colonne (liquide de reflux).

Constante de volatilité:

$$\nu = \frac{y^+}{x}$$

$$\alpha = \frac{Ny^+}{Nx} = \frac{Cy^+}{Cx}$$

L'exposant $^+$ signifie que la vapeur est en équilibre théorique avec le liquide.

$\alpha = \nu_a/\nu_a$ *volatilité relative* (corps A le plus volatil).

Caractéristiques du fonctionnement des colonnes.

D débit du distillat, ou coulage
L débit du liquide refluant dans la colonne
V débit de la vapeur ascendante

$R = \frac{L}{D}$ *reflux* (auteurs américains)

$t = \frac{L}{V}$ *taux de reflux* (JAULMES)

$R = \frac{t}{1 - t}$ varie de 0 à l'infini

$t = \frac{R + 1}{R}$ varie de 0 à 1

$k = \frac{x_d}{y_o}$ *taux d'épuration* (JAULMES)

$N = \frac{y_o}{x_d}$ (JAULMES) et $N' = \frac{x_o}{x_d}$

Plateau théorique équivalent. — Un élément de colonne rectificatrice équivaut à un plateau théorique lorsque le titre de la vapeur condensée qui s'en échappe en tête est exactement égal à celui de la vapeur en équilibre théorique avec le liquide qui se trouve dans cet élément.

E = *Efficacité d'une colonne à plateaux réels*;

$$E = \frac{\text{nombre n de plateaux théoriques}}{\text{nombre des plateaux réels}}$$

MÉTHODES DE MESURE DU NOMBRE DE PLATEAUX THÉORIQUES ÉQUIVALENTS.

Les méthodes de mesure du nombre de plateaux théoriques équivalents les plus utilisées sont :

— d'une part la méthode graphique de MAC CABE et THIELE (1) à laquelle ont peu substituer, soit l'équation de FENSKE (2) sous reflux total, soit l'équation de SMOKER (3) lorsque le taux de reflux est défini.

— d'autre part la méthode graphique de M. JAULMES (4) à laquelle on peut substituer des méthodes algébriques équivalentes données par cet auteur.

Les premières méthodes — les plus largement utilisées — ont amené divers auteurs à conclure, après avoir exécuté minutieusement de larges études d'ensemble, que le nombre de plateaux théoriques équivalents des colonnes rectificatrices dépendait de multiples facteurs : en particulier de la densité, de la viscosité, de la volatilité relative, de la concentration des mélanges étudiés et de la vitesse de distillation ([5, 6, 7, 8]).

M. Jaulmes a noté d'autre part ([9]) que sa méthode donne des résultats presque toujours différents de ceux donnés par les autres méthodes, souvent 2 à 3 fois plus faibles.

Il nous a paru nécessaire de vérifier si les diverses méthodes de mesure étaient équivalentes au point de vue mathématique comme au point de vue physique.

C'est là l'objet de la présente note.

Rappel des principes des méthodes de mesure.

Méthode de FENSKE.

Lorsqu'une colonne fonctionne sous reflux total ($R = \infty$, $t = 1$) avec une solution idéale dont la *volatilité relative* α est connue, Fenske calcule directement le nombre de plateaux théoriques équivalents par la relation :

$$(x_a/x_b)_n = \alpha^n (x_a/x_b)_o \qquad (1)$$

soit :

$$n = \frac{1}{\log \alpha} \log \left(\frac{x_a}{x_b}\right)_n \left(\frac{x_b}{x_a}\right)_o \qquad (2)$$

La relation de Underwood ([10]) n'est autre que la formule de Fenske dans laquelle les fractions molaires d'un constituant ont été remplacées par le complément à 1 des fractions molaires de l'autre constituant.

Lorsque la *volatilité relative* du mélange n'est pas constante dans la gamme des concentrations où l'on opère, on utilisera ([11]) la valeur moyenne :

$$\alpha_m = 1 + \sqrt{(\alpha_s - 1)(\alpha_r - 1)}$$

Méthode de Mac CABE et THIELE.

Lorsqu'une colonne fonctionne sous reflux total, Mac Cabe et Thiele évaluent le nombre de plateaux théoriques équivalents d'après le nombre de marches qu'il est possible de tracer entre la diagonale $y = x$ et la courbe d'équilibre : $y^+ = f(x)$ du binaire considéré, depuis la verticale en x_0 (fraction molaire du composé le plus volatil dans le liquide contenu dans le ballon) jusqu'à la verticale en x_n.

Lorsqu'une partie du liquide condensé dans le réfrigérant de tête s'écoule au dehors (distillat) la colonne travaille sous un *reflux* défini, soit R compris entre O et l'infini.

Lorsque le mélange d'épreuve est une solution idéale et que les pertes de chaleur sont exactement compensées par une gaine chauffante, le *taux de reflux* : $t = L/V$ est constant de la base à la tête de la colonne.

Le bilan matière appliqué au constituant le plus volatil dans une section quelconque de la colonne comprise entre deux plateaux successifs m et $m + 1$ est le suivant :

$$Vy_m - Lx_{m+1} = Dx_d$$

ainsi, la droite :

$$y = \frac{L}{V} x + \frac{D}{V} x_d \qquad (3)$$

appelée *droite opératoire* relie les concentrations de la vapeur ascendante et du liquide refluant et un point quelconque de la colonne travaillant à un taux de reflux t, selon l'expression de M. Jaulmes.

Les marches indiquant le nombre de plateaux théoriques seront tracées entre la courbe d'équilibre

$$y^+ = f(x)$$

et cette *droite opératoire*, depuis la verticale en x_0 jusqu'à la verticale en x_n.

Il convient de retrancher un plateau théorique pour tenir compte de la chaudière elle-même qui joue le rôle d'un plateau théorique.

Smoker a résolu analytiquement cette figure géométrique. Le calcul est cependant très long. Carney donne dans son ouvrage ([12]) une analyse très claire de la méthode de Smoker, le lecteur voudra bien s'y reporter.

Méthode de M. JAULMES.

La théorie du fonctionnement des colonnes à distiller de M. Jaulmes conduit à l'expression suivante de l'inverse N du *taux d'épuration* k, valable pour les solutions diluées de corps volatils.

$$N = \frac{y_o}{x_s} = \frac{(t - \chi) + t(1 - \chi)[(t/\chi)^p - 1]}{(t - \chi)} \qquad (4)$$

Sous un taux de reflux quelconque t, il suffit de mesurer le *taux d'épuration* k et de rechercher la position de la valeur trouvée dans le réseau de courbes : $p = 1, 2, 3, \dots p$ plateaux constitué par les diverses valeurs de :

$$k = f(t)$$

pour une valeur déterminée de χ (celle du mélange étudié).

On peut calculer directement p par l'équation :

(5) $$p = \frac{\log \dfrac{N(t-\chi)+\chi(1-t)}{t(1-\chi)}}{\log \dfrac{t}{\chi}}$$

déduite de l'équation :

(6) $$\left(\frac{t}{\chi}\right)^p = \frac{N(t-\chi)+\chi(1-t)}{t(1-\chi)}$$

L'épuration relative a un seul plateau est calculée par la relation :

(7) $$\frac{x_s}{y_o} = \frac{\chi}{\chi + t(1-\chi)}$$

Sous reflux total ($t = 1$), l'expression (4) se simplifie et devient :

(8) $$N = (1/\chi)^p$$

d'où :

(9) $$p = \frac{\log N}{-\log \chi}$$

Relations théoriques entre les diverses méthodes.

A. Cas général : taux de reflux quelconque.

a) Cas des solutions diluées.

La méthode Jaulmes est basée uniquement sur l'utilisation de solutions diluées pour lesquelles le coefficient de volatilité χ ou ν de la substance dissoute est constant dans un large intervalle de concentration et la chaleur de vaporisation du mélange constant quelque soit sa composition (toujours en milieu dilué).

Le domaine d'utilisation de cette méthode correspond donc aux conditions extrêmes du diagramme de Mac Cabe et Thiele. Dans ces régions le graphique est réduit à trois segments de droite entre lesquelles seront tracées les marches représentant les plateaux théoriques franchis au cours d'une expérience.

Il n'est pas évident à priori que le nombre de marches tracées soit identique au nombre p donné par la relation (5).

1° *La substance dissoute est plus volatile que le solvant.*

Mac Cabe et Thiele considèrent toujours les proportions du composé le plus volatil alors que M. Jaulmes considère toujours celles du corps dissous. Les deux cas coïncident pour une substance plus volatile que le solvant : soit χ ou ν supérieurs à 1. (Cas de la figure 1) .

La droite opératoire :

$$y = ax + b$$

coupe la droite d'équilibre

$$y = jx + i$$

en un point M de coordonnées :

$$x_m = \frac{i-b}{a-j} \quad \text{et} \quad y_m = ax_m + b$$

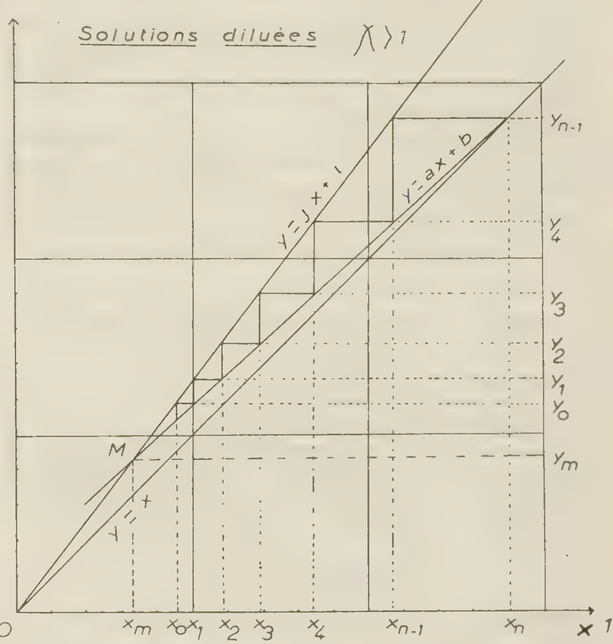


Fig. 1. — Diagramme de Mac Cabe et Thiele dans le cas des solutions diluées, lorsque la constante de volatilité est supérieure à l'unité.
en abscisse : fraction molaire de la substance dissoute dans le liquide.
en ordonnée : fraction molaire de cette substance dans la vapeur.

On peut ainsi évaluer directement les pentes de ces droites pour chacune des marches tracées :

$$a = \frac{y_o - y_m}{x_1 - x_m} = \frac{y_1 - y_m}{x_2 - x_m} = \frac{y_2 - y_m}{x_3 - x_m} = \ldots = \frac{y_{n-1} - y_m}{x_n - x_m}$$

$$j = \frac{y_o - y_m}{x_o - x_m} = \frac{y_1 - y_m}{x_1 - x_m} = \frac{y_2 - y_m}{x_2 - x_m} = \ldots = \frac{y_{n-1} - y_m}{x_{n-1} - x_m}$$

et

$$\left(\frac{a}{j}\right)^n = \frac{x_o - x_m}{x_n - x_m}$$

ou

(10) $$\left(\frac{a}{j}\right)^n = \frac{x_o + \dfrac{b}{a-j}}{x_n + \dfrac{b}{a-j}}$$

puisque $i = 0$ à l'origine de la courbe d'équilibre.

En remplaçant les coefficients a, i et j par leur valeur;

$$a = t$$
$$b = x_n(1 - t)$$
$$j = \nu$$

dans l'équation (10) et en posant par analogie avec N (JAULMES) :

$$N' = \frac{x_0}{x_n}$$

on obtient :

$$\left(\frac{t}{\nu}\right)^n = \frac{(1 - t) + N'(t - \nu)}{(1 - \nu)} \qquad (11)$$

2° *La substance dissoute est moins volatile que le solvant.*

Inversement, si l'on considère une substance dissoute dont la constante de volatilité est inférieure à 1, le développement précédent conduit à l'expression :

$$\left(\frac{a}{j}\right)^n = \frac{\frac{i - b}{a - j} - x_0}{\frac{i - b}{a - j} - x_n} \qquad (12)$$

Pour traduire cette expression dans les termes de M. JAULMES il faut changer l'origine pour considérer les concentrations du corps dissous, moins volatil que le solvant. Ainsi :

x_n est remplacé par $(1 - x_s)$
x_0 est remplacé par $(1 - x_0)$;
b devient égal à $(1 - x_s)\ (1 - t)$;
$i = (1 - \nu)$;
$j = \nu$.

La relation (12) conduit ainsi également à la relation (11) après développement et simplification.

Dans les deux cas extrêmes des solutions diluées, le graphique de Mac CABE et THIELE peut ainsi être représenté par une équation fondamentale analogue à l'équation (4) de M. JAULMES.

Cette équation est la suivante :

$$N' = \frac{(t - \nu) + (1 - \nu)\,[(t/\nu)^n - 1]}{(t - \nu)} \qquad (13)$$

L'équation fondamentale dérivée du graphique des auteurs américains se différencie de l'équation de M. JAULMES par l'absence du facteur t dans le deuxième membre de l'expression du numérateur.

Cependant, l'équation (11) s'applique au dispositif expérimental de Mac CABE et THIELE puisque nous avons pris pour point de départ la concentration x_0 du liquide bouillant dans le ballon.

Le dispositif de M. JAULMES donne la concentration y_0 de la vapeur qui pénètre au bas de la colonne. Cette remarque permet d'écrire :

$$(14) \qquad y_0 = \nu x_0 \qquad N' = (x_0/x_s) \qquad N' = (N/\nu)$$

En remplaçant N' par N/ν dans l'équation (11) et en divisant ensuite par l'équation (6), il vient :

$$(t/\nu)^{n-p} = (t/\nu)$$

soit :

$$\underline{p = (n - 1)}$$

Cette différence tient simplement aux différences des dispositifs expérimentaux : nous avons vu que Mac CABE et THIELE retranchaient une unité au nombre de marches. Les deux méthodes sont donc parfaitement équivalentes au point de vue mathématique, dans le cas des solutions diluées, pour déterminer le nombre de plateaux théoriques équivalents d'une colonne fonctionnant sous un taux de reflux quelconque [13].

REMARQUE. — *Influence des deux modes d'expression des constantes de volatilité.*

Dans le cas de solutions diluées, les valeurs numériques des constantes ν et χ peuvent être confondues.

Lorsqu'elles sont différentes, il n'en résulte aucune incidence sur les valeurs de n et de p puisque les valeurs numériques de N ou N' diffèrent également suivant le mode d'expression choisi pour définir les concentrations.

On peut en effet vérifier que :

$$(N_1/\chi) = (N_2/\nu)$$

en appelant N_1 la valeur de N calculée à partir des concentrations définies en normalité ou en concentration centésimale et N_2 la valeur calculée à partir des concentrations exprimées en fraction molaire.

Les différents termes sont reliés entre deux par les équations suivantes :

1° *Concentrations exprimées en concentration molaire.* (Nx et Ny)

$$\nu_a = \chi_a \frac{1000 + Nx_a(M_b - M_a)}{1000 + Ny_a(M_b - M_a)} \qquad (15)$$

M_a et M_b étant le poids moléculaires des corps A et B.

$$\frac{x_a}{Nx_a} = \frac{M_b}{1000 + Nx_a(M_b - M_a)} \qquad (16)$$

2° *Concentrations exprimées en* g *pour* 100 g *de mélange* (Cx et Cy).

$$\nu_a = \chi_a \frac{100M_a + Cx_a(M_b - M_a)}{100M_a + Cy_a(M_b - M_a)} \qquad (17)$$

et

$$\frac{x_a}{Cx_a} = \frac{M_b}{100M_a + Cx_a(M_b - M_a)} \qquad (18)$$

b) Cas des solutions concentrées.

Dans l'esprit de son auteur; la méthode JAULMES n'a été décrite que pour être utilisée avec les solutions

diluées dans lesquelles la constante de volatilité de la substance dissoute est vraiment constante et la chaleur de vaporisation du mélange constante.

Cependant l'expérience nous a montré qu'elle pouvait être adaptée à la mesure de l'efficacité des colonnes avec des solutions dont la constante de volatilité variait avec la concentration, même pour des solutions quelconques non diluées.

A la relation (4) donnant la valeur de l'inverse du *taux d'épuration* pour l'un des constituants A

$$N = \frac{y_{oa}}{x_{sa}}$$

correspond une relation semblable relative au deuxième constituant B :

$$M = \frac{y_{ob}}{x_{sb}}$$

La valeur du nombre p de plateaux théoriques donnée par ces deux relations doit être la même, mais le problème est rendu très complexe puisque ν_a et ν_b varient entre les titres extrêmes y_0 et x_s.

Le *nombre de plateaux théoriques équivalents* peut être donné par la moyenne du nombre de plateaux théoriques obtenus à partir des valeurs extrêmes des constantes de volatilité, respectivement pour chacun des deux constituants du mélange, en bas et en tête de la colonne. Si les valeurs moyennes coïncident le problème est résolu. Si elles ne coïncident pas, leur moyenne constitue une valeur très approchée du nombre exact de plateaux théoriques équivalents.

Une solution plus rigoureuse consiste à calculer pas à pas la teneur en constituant de référence du mélange, depuis y_0 jusqu'à x_s en calculant l'enrichissement — ou l'épuisement — donné par chaque plateau successif (formule 7) avec une valeur de la constante de volatilité correspondante à la concentration mise en jeu.

Dans le cas où la variation de la constante de volatilité est grande (de 1 à 2 par exemple) depuis y_0 jusqu'à x_s, du bas en haut de la colonne, un deuxième calcul effectué depuis x_s jusqu'à y_0 peut donner un nouveau nombre p. La moyenne de ces deux nombres (d'ailleurs pratiquement très rapprochés) donnera le nombre de plateaux théoriques équivalents avec une très bonne approximation.

C'est uniquement par l'expérience ([17]) que nous avons pu constater que cette dernière méthode donnait un résultat identique à celui de la méthode graphique de Mac Cabe et Thiele.

Notons qu'elle rencontre les mêmes difficultés que la méthode graphique de Mac Cabe et Thiele lorsque les calculs s'appliquent à des solutions non idéales dans lesquelles les variations de la chaleur de mixtion avec la concentration modifient l'équilibre thermique de la colonne.

Il en résulte une variation continue du taux de reflux du bas en haut de la colonne ([14]). Il en sera tenu compte dans le calcul progressif de la rectification, plateau par plateau, comme il en est tenu compte dans un diagramme de Mac Cabe et Thiele à ligne opératoire polygonale ou courbe.

B. Cas particuliers.

1° Nombre minimum de plateaux pour le taux de reflux minimum.

En faisant

$$t = \chi$$

dans les équations de M. Jaulmes, on obtient le nombre minimum de plateaux pour une consommation minimum de chaleur. Cette expression est la suivante :

$$N = 1 + p(1 - \chi) \tag{19}$$

ou

$$p = \frac{N - 1}{1 - \chi} \tag{20}$$

Dans le diagramme correspondant de Mac Cabe et Thiele (cas de la figure 2), la droite opératoire

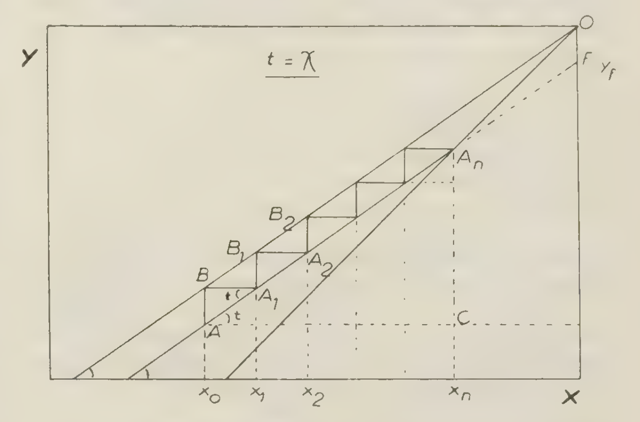


Fig. 2. — Diagramme de Mac Cabe et Tjiele dans le cas des solutions diluées, lorsque la constante de volatilité est numériquement égale au *taux de reflux* (t Jaulmes).

est parallèle à la droite d'équilibre et une analyse géométrique du problème montre rapidement que :

$$n = \frac{x_n - x_o}{1 - x_n} \; \frac{t}{1 - t}$$

En changeant d'origine afin d'utiliser les concentrations du corps dissous (obligatoirement le moins volatil, puisque $t = \chi$) et en remplaçant

$$(x_o/x_n) \quad \text{par} \quad N'$$

il vient :

$$n = (N' - 1)\frac{t}{1-t} \qquad (21)$$

Cette expression correspond bien à l'expression de M. JAULMES. En effet, en remplaçant N' par sa valeur (14), on voit que, comme précédemment :

$$\underline{n - 1 = p}$$

2° MESURE DE L'EFFICACITÉ DES COLONNES OPÉRANT SOUS REFLUX TOTAL.

Un des principaux avantages de la méthode JAULMES réside dans la possibilité de mesure rapide du nombre de plateaux théoriques d'une colonne fonctionnant sous un *taux de reflux* quelconque, mais mesuré avec précision.

A cet avantage pratique s'ajoute l'intérêt théorique que représente la possibilité de constater l'indépendance du nombre de plateaux théoriques équivalents vis à vis du taux de reflux.

Cependant les difficultés de réglage du *taux de reflux* et d'établissement de graphiques, alliées à la faible quantité de distillat nécessaire pour un dosage réfractométrique ont généralisé les mesures du nombre de plateaux théoriques *sous reflux total.*

Sous reflux total, l'identité des diverses méthodes de mesure apparaîtra très rapidement.

a) *Cas des solutions diluées.*

Dans le cas d'une solution diluée d'un corps A dans un corps B, la constante de volatilité du solvant ainsi que sa concentration exprimée en fraction molaire sont pratiquement égaux à l'unité.

La relation (2) de FENSKE se réduit à :

$$n = \frac{1}{\log \nu_a} \log \frac{x_{an}}{x_{ao}}$$

Cette expression correspond à l'équation (9) de M. JAULMES; en effet :

$$\log \frac{x_{an}}{x_{ao}} = -\log N'$$

$$= -\log \frac{N}{\nu_a}$$

d'où

$$n - 1 = \frac{\log N}{-\log \nu_a} \qquad (22)$$

soit :

$$n - 1 = p$$

Dans le diagramme de MAC CABE et THIELE, la courbe d'équilibre est confondue avec la tangente à l'origine; il est réduit à une abaque dont la pente j est égale à la constante de volatilité ν_a et qui donne, d'une marche à la suivante :

$$x_1 = \nu x_o\,;\ x_2 = \nu x_1 = \nu^2 x_o\,;\ \ldots\,;\ x_n = \nu^n x_o$$

La dernière égalité permet d'obtenir une relation analogue à celle ci-dessus (22) confirmant l'identité des résultats donnés par les deux méthodes.

b) *Cas des solutions concentrées.*

Sous reflux total et dans le cas des solutions concentrées les différentes méthodes peuvent également se confondre au point de vue mathématique.

Etendons les expressions de M. JAULMES au domaine complet des concentrations, exprimées en fractions molaires, en écrivant le nouveau *taux d'épuration* et son inverse M relatif au deuxième constituant B.

soit :

$$N = (y_{oa}/x_{sa})$$

et

$$M = (y_{ob}/x_{sb})$$

Sous reflux total, doivent être simultanément vérifiées les relations : [voir relation (8)]

$$N = \left(\frac{1}{\nu_a}\right)^p \qquad \text{et} \qquad M = \left(\frac{1}{\nu_b}\right)^p$$

Le rapport :

$$\frac{M}{N} = \left(\frac{\nu_a}{\nu_b}\right)^p$$

ou bien :

$$\frac{M}{N} = \alpha^p$$

introduit la *volatilité relative* qui permet de rendre compte des variations de ν_a et de ν_b avec le changement de composition. Il vient :

$$p = \frac{1}{\log \alpha} \log \frac{M}{N}$$

$$p = \frac{1}{\log \alpha} \log \left(\frac{x_{as}}{x_{bs}}\right)\left(\frac{y_{bo}}{y_{ao}}\right)$$

où l'on reconnait une formule analogue à l'équation de FENSKE (équation 2) mais non identique, cependant, ici encore, à cause des dispositifs expérimentaux différents qui rendent « p » égal à $(n - 1)$.

En effet :

$$\frac{M}{N} = \frac{M'}{N'}\frac{\nu_b}{\nu_a} = \frac{M'}{N'}\frac{1}{\alpha}$$

Puisque pour l'équation de FENSKE originale, on aurait :

$$\alpha^n = \frac{M'}{N'}$$

il vient :

$$\alpha^{(n-p)} = \alpha$$

et

$$\underline{n - p = 1}$$

La méthode JAULMES s'identifie donc à la méthode de FENSKE dans le cas des solutions concentrées ([13]).

Nous ne développerons pas ici l'étude expérimentale qui succède à ces calculs, étude dont nous avons publié succintement les résultats ([15, 16]) et décrit tous les détails dans notre thèse ([17]).

Nous avons réalisé près de 300 mesures du nombre de plateaux théoriques équivalents avec onze binaires différents utilisés à des concentrations initiales très diverses :

Solutions aqueuses d'acides volatils;

— acide salicylique $Nx_0 = 0{,}08\ N$ (N = normalité);
— acide benzoïque $Nx_0 = 0{,}087\ N$;
— acide formique $Nx_0 = 0{,}6\ N$;
— acide acétique $Nx_0 = 0{,}02 — 0{,}1 — 1$ et $14\ N$;
— acide propionique $Nx_0 = 0{,}01$ et $0{,}05\ N$;
— acide butyrique $Nx_0 = 0{,}01\ N$.

Solutions alcooliques d'esters;

— butyrate d'éthyle $Nx_0 = 0{,}045$ et $0{,}45\ N$ dans l'alcool à 99°,6;
— butyrate d'éthyle $Nx_0 = 0{,}045\ N$ dans l'alcool à 96°,4;
— isobutyrate d'éthyle $Nx_0 = 0{,}045\ N$ dans l'alcool à 96°,4.

Binaire (éthanol-eau).

Divers mélanges ont été utilisés permettant de nourrir la colonne étudiée, respectivement avec des vapeurs titrant :

1°,85 ... 21°,4 ... etc ... 88°,7 d'alcool

soit, en fraction molaire d'éthanol :

$$y_0 = 0{,}00578 \ldots 0{,}0763 \ldots \text{etc} \ldots y_0 = 0{,}6737.$$

Binaire (tétrachlorure de carbone-benzène).

Des mesures ont été réalisées avec ce binaire sous la pression normale et sous pression réduite (260-300 et 400 mm Hg). Les colonnes ont été nourries par des vapeurs de compositions très variées : $y_0 = 0{,}116 \ldots 0{,}23 \ldots 0{,}32 \ldots$ etc $\ldots y_0 = 0{,}51$. (en fraction molaire de tétrachlorure de carbone).

Ces essais ont montré que la méthode graphique de MAC CABE et THIELE donne dans chaque cas particulier le même résultat que la méthode JAULMES.

Les méthodes de mesure du nombre de plateaux théoriques envisagées sont donc équivalentes au point de vue mathématique comme au point de vue physique.

Conclusion.

Le résultat de l'évaluation du nombre de plateaux théoriques auquel équivaut une colonne rectificatrice variant d'une façon importante avec la méthode d'épreuve, nous avons voulu déterminer l'origine de ces variations.

Dans ce mémoire nous avons comparé les méthodes de FENSKE et MAC CABE et THIELE d'une part et de JAULMES d'autre part.

Les calculs ont montré que ces deux groupes de procédés établis par des voies différentes sont parfaitement équivalents du point de vue mathématique. Ils ont montré que la méthode JAULMES — initialement conçue pour le cas des solutions diluées dans lesquelles la constante de volatilité de la substance dissoute est invariable — peut être appliquée aux cas des solutions diluées dans lesquelles la volatilité de la substance dissoute est variable, ainsi que dans le cas général des solutions concentrées.

Une étude expérimentale, succintement rappelée dans ce texte, a confirmé ces prévisions.

Les méthodes de FENSKE, de MAC CABE et THIELE et de JAULMES pour la mesure du nombre de plateaux théoriques équivalents des colonnes rectificatrices sont donc équivalentes au point de vue mathématique comme au point de vue physique et les écarts observés si souvent ne proviennent pas du principe des méthodes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) MAC CABE et THIELE. — *Ind. Eng. Chem.*, 1925, **17**, 605.
(2) FENSKE. — *Ind. Eng. Chem.*, 1932, **24**, 482.
(3) SMOKER. — *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.*, 1938, **34**, 165.
(4) P. JAULMES. — *Chim. Ind.*, 1935, 33, 1324.
(5) O. CONNEL. — *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.*, 1946, **42**, 741.
(6) DRICKAMER et BRADFORD. — *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.*, 1943, **39**, 319.
(7) MURCH. — *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 2616.
(8) CHAHVEKILIAN. — *C. R.*, 1953, 236, 1273.
(9) P. JAULMES. — *Chim. Analyt.*, 1953, 3-4, 57-64, 82-90.
(10) UNDERWOOD. — *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, (London), 1932, **10**, 112.
(11) ROBINSON et GILLILAND. — *Element of Fractional Distillation*, Mc Craw HILL, 1950, 171.
(12) CARNEY. — *Laboratory Fractional Distillation*, The Mc MILLAN Cy., N. Y., 1949, 34-35.
(13) R. MESTRES. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 3, 285.
(14) ROBINSON et GILLILAND. — *ouvr. cité* (11), p. 139.
(15) P. JAULMES et R. MESTRES. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **10**, 916, II, III, V.
(16) R. MESTRES. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **10**, 916, I et IV.
(17) R. MESTRES. — *Thèse Doct. Scs. Phys.*, Montpellier 1955, 78-137.

20. — SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU BENZO-3:4 PYRÈNE EN SOLUTION CONGELÉE A — 180° C

par BERNARD MUEL et MICHEL HUBERT-HABART

[*Laboratoire Pasteur de l'Institut du Radium.*]

(Manuscrit reçu le 22.11.1957.*)*

SOMMAIRE

Le spectre de phosphorescence du benzo-3 : 4 pyrène en solution alcoolique à — 180 °C, a été enregistré entre 6.700 A et 10.500 A, par une méthode photoélectrique.

Une purification par chromatographies a permis de confirmer l'attribution de ce spectre au benzo-3 : 4 pyrène et d'attribuer à des impuretés un spectre obtenu entre 5.000 A et 6.500 A avec du benzo-3 : 4 pyrène commercial.

La structure vibrationnelle du spectre de phosphorescence du benzo-3 : 4 pyrène est analysée sommairement et comparée à celle de son spectre de fluorescence.

La phosphorescence du benzo-3:4 pyrène a fait l'objet d'une étude de ILINA et CHPOLSKII (1). Ces auteurs ont détecté une faible phosphorescence de solutions concentrées dans l'acide borique, à la température du laboratoire. Le spectre qu'ils enregistrèrent présentait deux bandes diffuses à 5 900 A et 6 300 A. Mais, en solution dans les solvants habituels (alcool, benzène, etc...), congelés à — 180 °C, le benzo-3:4 pyrène, d'après ces derniers auteurs, ne serait pas phosphorescent.

Une expérience de CRAIG et ROSS (2) montre que le rayonnement ultraviolet excite probablement sous la forme du premier triplet, le benzo-3:4 pyrène en solution dans un mélange d'éther d'isopentane et d'éthanol à — 180 °C. Comme cet état excité entraîne généralement une émission de phosphorescence chez d'autres hydrocarbures aromatiques, on pouvait s'attendre à une telle émission par le benzo-3:4 pyrène dans les conditions précédentes.

D'autre part, on remarque que la bande de plus courte longueur d'onde des spectres de phosphorescence des hydrocarbures aromatiques, est distante en moyenne de 10 000 cm^{-1} de la bande de plus courte longueur d'onde de leur spectre de fluorescence.

L'application de cette règle au benzo-3:4 pyrène, en tenant compte de la situation spectrale de sa fluorescence en solution (3) permettait de localiser *a priori* un spectre de phosphorescence vers des longueurs d'ondes immédiatement supérieures à 6 500 A. L'emploi de récepteurs insensibles dans cette région spectrale pourrait expliquer qu'il ait jusqu'à présent passé inaperçu.

Reprenant cette recherche avec un appareil spécialement conçu pour l'étude de la luminescence dans le rouge et le proche infrarouge, nous avons pu montrer que le benzo-3:4 pyrène, en solution dans l'éthanol congelé à — 180 °C, émet une phosphorescence dont le spectre est situé entre 6 700 A et 10 500 A (fig. 1).

Appareillage.

L'appareil dispersif était un monochromateur double (4, 5) de grandes dimensions, à prismes de flint et à miroirs, d'ouverture *f*/10 et couvrant le domaine spectral de 4 000 A à 20 000 A. Il isolait une bande spectrale de 50 A à 7 000 A et de 100 A à 10 000 A, avec les largeurs de fentes adoptées dans ces expériences. Dans le visible, les fentes plus larges utilisées isolaient des bandes de 40 à 70 A.

Nous avons adopté la méthode d'enregistrement photoélectrique directe des spectres; elle facilite le calcul, en valeurs relatives, des énergies émises, et permet, grâce à la possibilité de mesures instantanées, de déceler une altération photochimique éventuelle de l'échantillon sous l'action du rayonnement excitateur.

Deux types de photomultiplicateurs ont été employés pour la mesure des flux lumineux à la fente de sortie du monochromateur : le n° 6 685 B de la firme E.M.I., sensible jusqu'à 7 000 A, et l'appareil, sensible jusqu'à 12 000 A, fabriqué par M. LALLEMAND à l'Observatoire de Paris. Ce dernier photomultiplicateur était monté dans une enceinte refroidie par de la glace carbonique, afin de réduire l'intensité du courant d'obscurité. Avec la cellule LALLEMAND, il est possible de mesurer des flux

plus faibles qu'avec l'E.M.I. à des longueurs d'onde supérieures à 6 500 A.

Les réponses de ces deux récepteurs étaient proportionnelles aux flux ainsi qu'on l'a vérifié par des secteurs tournants.

Leurs courbes spectrales de sensibilité à énergies égales, ont été déterminées par comparaison avec une thermopile. Un affaiblissement non sélectif des flux mesurés par la thermopile, était nécessaire pour pouvoir procéder aux mesures avec les photomultiplicateurs. Il a été réalisé par réflection diffuse sur un bloc de carbonate de magnésium recouvert d'une couche de magnésie (réflecteur non sélectif à 5 % près entre 4 000 A et 14 000 A) [6].

Nous avons alors déterminé les courbes spectrales de sensibilité à énergies égales des ensembles monochromateur multiplicateurs, en tenant compte de la dispersion et de la transmission monochromatique de l'appareil dispersif. Ces résultats ont été contrôlés dans le visible au moyen d'une source d'émission spectrale connue (ruban de tungstène étalonné en température de couleur).

Les spectres présentés dans ce travail sont des spectres corrigés. Les ordonnées représentent, en valeurs relatives les flux énergétiques monochromatiques de luminescence.

Un phosphoroscope mécanique, analogue à celui employé par Lewis et Kasha [7], a été construit. Deux disques percés d'ouvertues de dimensions réglables, tournant autour d'axes horizontaux, perpendiculaires entre eux, assuraient l'interruption périodique du flux excitateur en synchronisme avec l'admission du flux de phosphorescence dans le monochromateur, à une cadence de 25 par seconde.

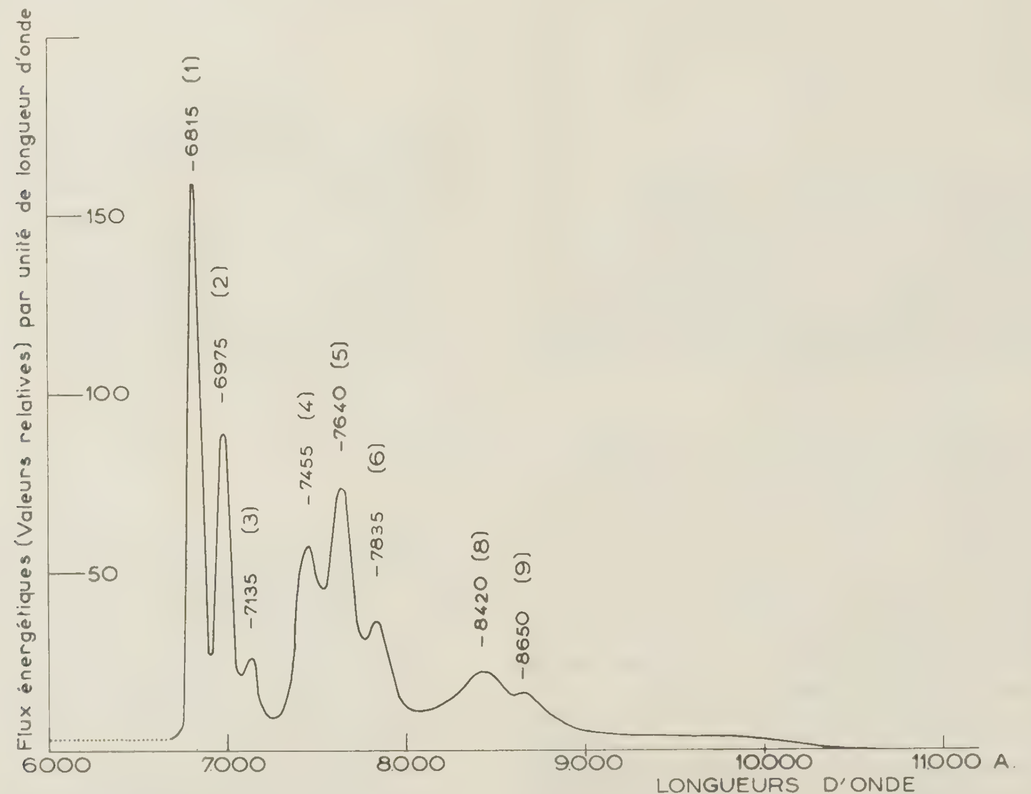


Fig. 1. — Spectre de phosphorescence du benzo-3 : 4 pyrène, à 180 °C, en solution alcoolique à la concentration de 100 γ/cm³. « Spectre Rouge »

Le flux excitateur, issu d'un arc à vapeur de mercure (Philips S.P. 500), était concentré sur l'échantillon par une lentille de verre. Une deuxième lentille formait une image de l'échantillon sur la fente d'entrée du monochromateur. Le faisceau excitateur et le faisceau issu de l'échantillon en direction du monochromateur, étaient horizontaux et formaient entre eux un angle de 90° (rayons moyens). Ces faisceaux traversaient la double paroi d'un vase Dewar non argenté, sans pénétrer dans l'azote liquide qu'il contenait.

Le refroidissement de l'échantillon, précongelé

dans une coupelle de cuivre, était assuré par le contact de cette dernière avec une pièce de cuivre dont la partie inférieure trempait dans l'azote liquide.

La température de l'échantillon, au cours de l'irradiation, était d'environ — 180 °C.

Il a été vérifié que le spectre de la fig 1, obtenu avec une solution congelée au contact de cuivre, était inchangé, quand on congelait la solution dans un tube de quartz, bien que dans ce dernier cas la température monta à 30° au-dessus de celle de l'azote liquide, au cours de l'enregistrement.

Une exposition au rayonnement excitateur, d'une durée quatre fois plus longue que celle employée pour l'enregistrement, ne produisait pas de changement dans le spectre de la figure 1.

Le benzo-3:4 pyrène de la Compagnie Eastman Kodak émet un spectre entre 6 700 A et 10 500 A (Spectre « rouge ») (fig. 1) et un spectre entre 5 000 A et 6 700 A (Spectre « visible n° 1 ») (fig, 2). L'énergie émise par la solution sous la forme du spectre « visible n° 1 » est environ 5 % de celle émise sous la forme du spectre « rouge ».

Nous avons soumis le benzo-3:4 pyrène commercial à une purification par chromatographies sur alumine et sur silice :

1° Spectre « rouge ».

Ces purifications ne produisaient aucun changement dans le spectre « rouge » (fig. 1). Ce spectre semble donc dû à une émission du benzo-3:4 pyrène lui même.

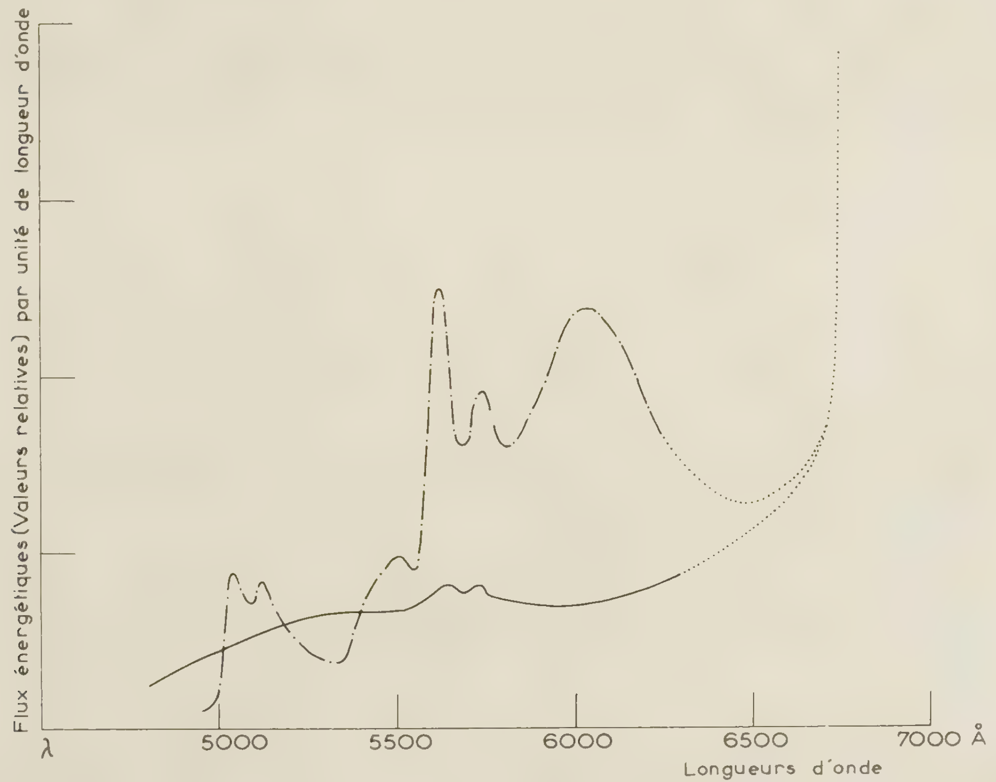


Fig. 2. — Spectres de phosphorescence à — 180 °C de deux Echantillons de benzo-3 : 4 pyrène, en solution alcoolique, à la concentration de 100 γ/cm³.
—·—·—·- Echantillon commercial : Spectre « visible n° 1 ».
——— Echantillon purifié : Spectre « visible n° 2 ».
Parties des spectres connues avec moins de précision.

Purification jusqu'à spectre constant.

Tous les spectres ont été enregistrés pour des solutions à 100 γ par cm³, dans de l'éthanol tridistillé faiblement phosphorescent à l'état congelé.

2° Spectre « visible n° 1 ».

Les bandes présentes dans le spectre « visible n° 1 » (fig. 2) diminuaient d'intensité, après chaque chromatographie.

Après la troisième chromatographie, le spectre

obtenu (spectre « visible nº 2 ») (fig. 2) était dans l'ensemble moins intense que celui du produit commercial et était constitué par un fond continu dans lequel les bandes précédentes ne se manifestaient que par des irrégularités à peine décelables.

Les bandes du spectre « visible nº 1 » paraissent donc dues à une émission d'une ou plusieurs impuretés qui s'éliminent au cours des chromatographies.

Cependant, nos expériences ne permettent pas d'écarter l'hypothèse suivant laquelle le spectre « visible nº 1 » serait dû à une émission du benzo-3 : 4 pyrène lui-même, les substances présentes dans le produit commercial favoriseraient alors certaines transitions du benzo-3:4 pyrène, transitions qui ne se manifesteraient plus après élimination par chromatographie de ces substances.

Le fond continu qui subsiste dans le visible après purification (spectre « visible nº 2 ») peut être attribué au benzo-3:4 pyrène, ou, plus probablement, à des impuretés non éliminées ou à des produits de destruction du benzo-3:4 pyrène, formées au cours des chromatographies, bien que celles-ci aient été conduites en lumière atténuées afin d'éviter une photolyse [8].

Le spectre « visible nº 2 » n'était pas dû à des impuretés apportées par les solvants employés pour les chromatographies, car ces derniers avaient été purifiés jusqu'à ce que leur phosphorescence dans le visible fut très inférieure à celle des éluats contenant le benzo-3:4 pyrène.

Spectres d'absorption.

Le spectre d'absorption, sous 5 cm d'épaisseur, d'une solution de benzo-3:4 pyrène commercial à la concentration de 15 mg/cm^3 dans l'iodure d'éthyle, présente deux épaulements peu accentués, respectivement vers 14 500 cm^{-1} $\pm$ 100 cm^{-1} et 16 000 cm^{-1} $\pm$ 100 cm^{-1}. Ces deux épaulements disparaissent dans le spectre d'absorption d'une solution acétonique de même concentration, faite avec le résidu d'évaporation de la solution dans l'iodure d'éthyle (fig. 3).

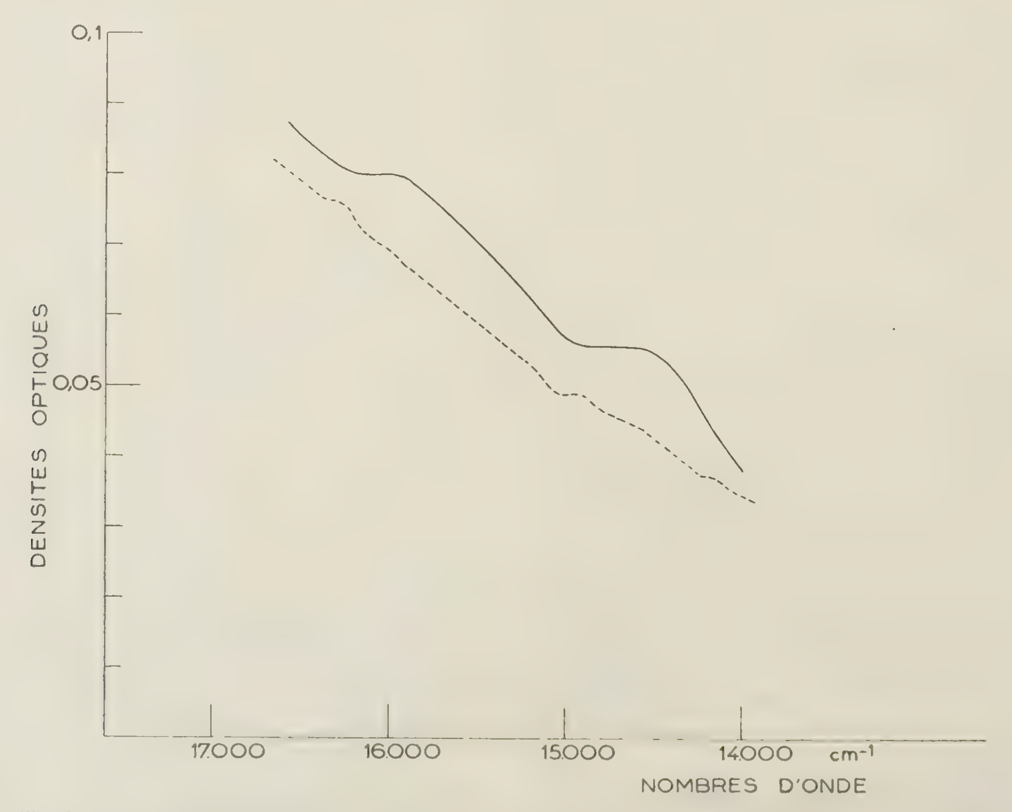


Fig. 3. — Spectres d'absorption de solutions de benzo-3 :4 pyrène, à la concentration de 15 mg/cm^3, sous une épaisseur de 5 cm.

dans l'iodure d'éthyle
dans l'acétone.

Ces résultats, interprétés suivant les idées de Lewis et Kasha ([9], [10]), concordent avec ceux obtenus en phosphorescence, si on suppose que la bande n° 1 du spectre « rouge » (fig. 4) située à 14 670 cm^{-1} est due à une transition électronique pure du benzo-3:4 pyrène.

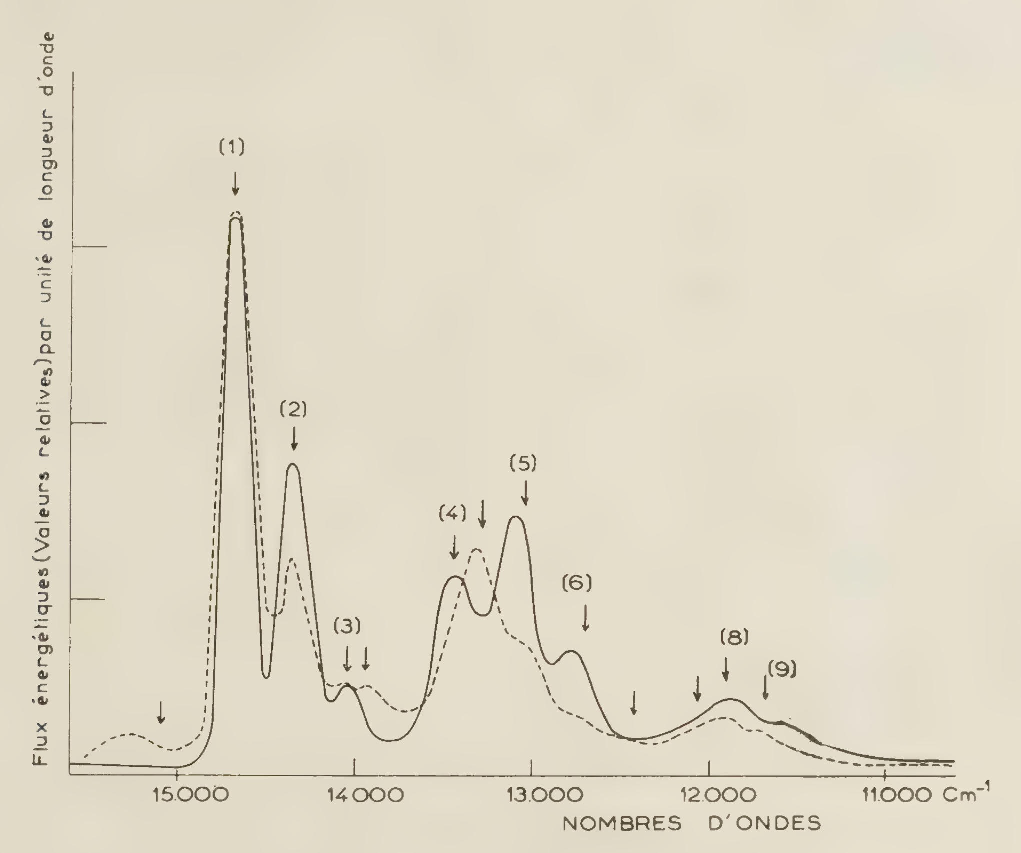


Fig. 4. — Comparaison des spectres de phosphorescence et de fluorescence du benzo-3 : 4 pyrène.
——— Spectre de phosphorescence à — 180 °C.
Spectre de fluorescence à 20 °C dans l'hexane. (Le spectre à été translaté de 10.140 cm^{-1} vers l'infrarouge).
↓ Bandes de fluorescence à — 180 °C. enregistrées par Chpolskii et Ilina (11).
(Les bandes ont été translatées de 10.100 cm^{-1} vers l'infra-rouge.)

Spectre de phosphorescence du benzo-3:4 pyrène en solution dans l'acide borique, à la température du laboratoire.

Les solutions de benzo-3:4 pyrène dans l'acide borique, à la température du laboratoire, donnent un spectre de phosphorescence assez proche du spectre « rouge » mais d'aspect plus diffus, ne présentant que trois larges bandes aux emplacements des trois. systèmes de bandes décrits au paragraphe suivant

Pour le produit commercial, il apparaît entre 5 500 A et 6 500 A une bande faible et très large, au lieu de deux décrites par Ilina et Chpolskii ([1]).

Cette bande diminue d'intensité et s'élargit dans le spectre du produit purifié par chromatographie. De plus, cette bande n'est pas décelable dans le spectre « visible n° 2 ».

Ceci semble indiquer que seule la partie du spectre des solutions boriques, comprise entre 6 500 A et 10 500 A est dûe au benzo-3:4pyrène.

Les spectres des solutions dans l'acide borique étaient d'ailleurs difficiles à enregistrer, en raison d'une photodestruction du produit au cours des enregistrements. Cette photodestruction non seulement abaissait l'intensité de la phosphorescence,

mais encore colorait en rouge la solution borique irradiée.

Analyse du spectre « rouge ».

Le spectre de la figure 1 se compose de trois systèmes de bandes :

I.	1 : 6 815 A	14 670 cm⁻¹
	2 : 6 975 A	14 340 —
	3 : 7 135 A	14 010 —
II.	4 : 7 455 A	13 410 —
	5 : 7 640 A	13 090 —
	6 : 7 835 A	12 760 —
III.	8 : 8 420 A	11 880 —
	9 : 8 650 A	11 560 —

On relève les intervalles suivants entre les bandes :

1-4 : 1 260 cm^{-1}	1-2 : 330 cm^{-1}
2-5 : 1 250 —	2-3 : 330 —
3-6 : 1 250 —	4-5 : 320 —
5-8 : 1 220 —	5-6 : 330 —
6-9 : 1 200 —	8-9 : 320 —

La limite supérieure des erreurs commises sur les pointés des maximums variait de ± 10 A à ± 30 A (de ± 20 cm^{-1} à ± 40 cm^{-1}) suivant la région spectrale considérée.

Ceci montre que les différences entre les fréquences d'une même colonne ne sont probablement pas significatives. On peut donc admettre que les fréquences de toutes les bandes du spectre, se déduisent de la fréquence de la bande n° 1 par combinaisons additives avec les fréquences suivantes : 1 250 cm^{-1} et 330 cm^{-1}.

Des intervalles identiques se retrouvent dans le spectre de phosphorescence du benzo-3:4 pyrène dans l'hexane normal. Ces fréquences seraient donc des fréquences de vibration de la molécule de benzo-3:4 pyrène et non des fréquences dues à une interaction avec le solvant.

Nous avons enregistré le spectre de fluorescence du benzo-3:4 pyrène en solution hexanique à la température du laboratoire. En échelle de fréquences ce spectre révèle des analogies avec le spectre de phosphorescence (fig. 4) :

1° la présence de trois groupes de bandes, séparés à peu près par les mêmes intervalles et d'intensités relatives comparables.

2° la même succession des trois premières bandes séparées par des intervalles de fréquences identiques, aux erreurs expérimentales près.

D'importantes différences apparaissent cependant dans le deuxième et le troisième groupe de bandes; d'autre part, à la bande de fluorescence de plus grande fréquence, ne correspond pas de bande de phosphorescence.

Or Chpolskii et Ilina [11] ont enregistré le spectre de fluorescence du benzo-3:4 pyrène à — 180 °C. A cette température la bande de plus grande fréquence s'atténue considérablement et de nouvelles bandes apparaissent, dont l'une correspondrait à la bande n° 4 de phosphorescence et deux autres pourraient correspondre (à 50 cm^{-1} près) aux bandes n° 5 et n° 6.

D'après ces auteurs il semble que la transition O — O se situe en fluorescence au niveau de la bande la plus intense. On peut donc penser qu'en phosphorescence la transition O — O se situe également au niveau de la bande n° 1 qui lui correspond.

Les fréquences 1 250 cm^{-1} et 330 cm^{-1} sont probablement des fréquences de vibration du benzo-3:4 pyrène dans l'état fondamental, ce qui expliquerait qu'elles se manifestent à la fois dans le spectre de phosphorescence et dans celui de fluorescence. Des fréquences analogues interviennent dans l'interprétation donnée par Sidman [12] des spectres de fluorescence à 20 °K d'hydrocarbures voisins du benzo-3:4 pyrène :

Naphtalène	Anthracène	Naphtacène	Nature de la vibration.
509	403	321	Distorsion du squelette.
	1 264	1 201	Pulsation du squelette et vibration de déformation angulaire du C — H.

L'étude des spectres Raman de deux de ces substances a montré que ces fréquences sont des fréquences de vibration dans l'état fondamental. On peut admettre qu'il en est de même pour les fréquences 1 250 cm^{-1} et 330 cm^{-1}.

Remerciements.

Nous exprimons notre profonde gratitude à M. le Docteur Latarjet qui nous a orientés vers cette recherche et nous a aidés de ces précieux conseils.

Nous remercions M. Lallemand qui nous a permis de réaliser nos expériences dans d'excellentes conditions grâce à son photomultiplicateur de haute sensibilité.

Nos remerciements vont aussi à Mlle Cheutin et MM. Zmerli et Poulet pour leurs très utiles conseils.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. A. Ilina et E. V. Chpolskii. — *Izvestiia Akademii Naouk SSSR, Ser. Phys.* 1951, 15, 585.

(2) D. P. CRAIG et I. G. ROSS. — *J. Chem. Soc.*, 1954, 1.589.
(3) G. MIESCHER, F. ALMASY et K. KLAUI. — *Biochem. Z.*, 1936, **287**, 189.
(4) J. TERRIEN et F. DESVIGNES. *Revue d'Optique*, 1948, **27**, 451.
(5) R. LATARJET, J. L. CUZIN, M. HUBERT-HABART, B. MUEL et R. ROYER. — *Bulletin du Cancer*, 1956, **43**, 180.
(6) J. A. JACQUEZ. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1955, **45**, 781.
(7) G. N. LEWIS et M. KASHA. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 2 100.
(8) H. KRIEGEL et L. HERFORTH. — *Zeitschrift für Naturforschung*, 1957, **12b**, 41.
(9) M. KASHA. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 71.
(10) G. N. LEWIS et M. KASHA. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 994.
(11) E. V. CHPOLSKII et A. A. ILINA. — *Journal Experimentalnoi i Theoretitcheskoi Physiki*. 1951, **21**, 142.
(12) J. W. SIDMAN. — *J. Chem. Phys.* 1956, **25**, 122.

N° 21. — RECHERCHES THÉORIQUES SUR LES COMPOSÉS OXYGÉNÉS

I. — Les niveaux d'énergie des électrons π de l'aldéhyde formique,

par Michèle SENDER et Gaston BERTHIER,

[*Laboratoire de Chimie théorique de la Faculté des Sciences,* 34, *rue d'Ulm, Paris,* Ve.]

(Manuscrit reçu le 13,12.57.*)*

SOMMAIRE

Les niveaux d'énergie du système à quatre électrons formé par les deux électrons π de la liaison C = O et le doublet libre 2 $p\pi$ de l'atome d'oxygène de l'aldéhyde formique, ont été calculés par la méthode des orbitales moléculaires non-empirique complète. Les fonctions d'onde représentant les différents états du système sont déterminées par interaction de configurations à partir des orbitales moléculaires self-consistentes obtenues pour la configuration fondamentale. L'interaction de configurations modifie de manière différente la position théorique des transitions N → A et N → V de l'aldéhyde formique et donne du groupement carbonyle une représentation énergétique qualitativement en meilleur accord avec l'expérience.

Un grand nombre de faits expérimentaux : potentiels d'ionisation, spectres électroniques, force acide ou basique, etc..., indique que la présence d'un hétéroatome avec une paire d'électrons libres, comme l'oxygène ou l'azote, confère aux composés organiques des propriétés physico-chimiques assez particulières, dont l'interprétation a été souvent discutée. Mais la plupart des travaux théoriques relatifs à ce genre de molécules ont été effectués par les méthodes classiques de la chimie quantique ([1]), qui ne sont pas aptes à traduire de façon explicite l'interaction des doublets libres avec les électrons de valence. Indépendamment des approximations qu'elle comporte, la description des molécules hétéroatomiques ainsi obtenue est insuffisante, car elle ne permet pas de réaliser le calcul effectif des grandeurs mettant en jeu les électrons des doublets libres eux-mêmes, c'est-à-dire d'étudier les propriétés qui sont peut-être les plus caractéristiques d'un composé oxygéné ou azoté. Pour avoir une image plus complète des phénomènes, nous avons utilisé dans ce travail consacré à l'aldéhyde formique la méthode des orbitales moléculaires sous les différentes formes non-empiriques qui ont été développées ces dernières années. En principe, les méthodes non-empiriques représentent l'état des molécules par des fonctions d'onde incluant sans distinction tous les électrons du système; cependant, nous avons supposé pour les besoins du calcul qu'il était possible de traiter le système de quatre électrons formé par les deux électrons π_x de la double liaison C = O et le doublet π_y de l'atome d'oxygène, indépendamment des électrons qui constituent les liaisons du squelette moléculaire ou les couches internes des différents atomes. Cette réduction, quelque peu arbitraire, du groupement carbonyle à un problème de quatre électrons, permet d'étudier commodément les propriétés dont l'origine est attribuée aux électrons π, mais elle risque de conduire à des résultats fallacieux, si l'interaction des électrons π avec les autres électrons n'est pas réellement négligeable.

Quand ce travail a été entrepris, aucune étude tenant compte explicitement des doublets libres portés par les hétéroatomes des composés organiques n'était connue. L'aldéhyde formique avait déjà été traité de façon plus élaborée que par les méthodes classiques ([2]), mais les différents auteurs s'étaient toujours limités au système des deux électrons formés par les électrons π de la double liaison C = O. Il a été publié tout récemment ([3, 4]) des calculs plus complets traitant le groupement carbonyle d'une manière parallèle à la nôtre, mais où les simplifications de la méthode empirique de Parr et Pariser ([5]) sont systématiquement employées; ici au contraire, aucune approximation semblable n'a été utilisée, de telle sorte que l'article publié présentement, sans faire double emploi avec ces travaux, apporte la matière d'utiles discussions.

Détermination des orbitales moléculaires.

Dans cette étude, qui emploie le formalisme général de la méthode des orbitales moléculaires, la

fonction d'onde totale du système de quatre électrons considéré dans l'aldéhyde formique est construite à partir de fonctions d'onde monoélectroniques, les orbitales moléculaires, qui sont représentées par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques relatives aux électrons π des différents atomes de la molécule. Les orbitales moléculaires sont donc des fonctions des coordonnées de l'électron ν de la forme :

$$\varphi_i(\nu) = \sum_{r=1}^{3} c_{ri}\chi_r(\nu)$$

où χ_1 et χ_3 sont respectivement les orbitales atomiques des deux électrons $2p_x$ du carbone et de l'oxygène mis en jeu dans la double liaison C = O et χ_2 l'orbitale atomique relative au doublet libre $2p_y$ de l'atome d'oxygène. Les orbitales atomiques utilisées sont des fonctions de Slater réelles, de charge nucléaire effective $Z_c = 3{,}25$ pour le carbone et $Z_0 = 4{,}55$ pour l'oxygène.

Comme les orbitales moléculaires doivent être choisies de manière à appartenir à l'une ou l'autre des représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule, elles ne peuvent contenir que les orbitales atomiques compatibles avec cette symétrie. Il en résulte qu'une orbitale moléculaire composée des orbitales χ_1 et χ_3 ne saurait contenir l'orbitale χ_2 du doublet; celle-ci figure seulement dans une orbitale moléculaire réduite à la fonction χ_2. Dans un traitement plus complet de l'aldéhyde formique, il serait impossible de trouver également parmi les orbitales des électrons non considérés explicitement ici des fonctions susceptibles de se combiner avec χ_1 et χ_3, mais il serait possible de former avec les électrons σ du groupement CH_2 de l'aldéhyde formique une combinaison linéaire d'orbitales atomiques susceptible d'interagir avec χ_2. L'étude des électrons π du carbonyle indépendamment des autres électrons semble donc une hypothèse plus justifiée pour les électrons de la double liaison que pour ceux du doublet; elle doit constituer pourtant une approximation assez bonne, car elle revient à négliger l'hyperconjugaison du groupement CH_2 avec le doublet libre.

Contrairement au cas de la liaison homonucléaire, les considérations de symétrie ne suffisent pas pour déterminer les coefficients c_1 et c_3 d'une orbitale moléculaire construite avec les orbitales χ_1 et χ_3 du carbone et de l'oxygène. Ces coefficients sont importants, car ils fixent la polarité de la liaison C = O. La théorie du champ self-consistent permet d'en obtenir une évaluation assez sûre; les coefficients des fonctions atomiques χ qui constituent les orbitales moléculaires sont choisies de manière à rendre l'énergie de la configuration associée à l'état fondamental du système électronique étudié la plus basse possible [6]. La fonction d'onde représentant la configuration fondamentale de l'aldéhyde formique considéré comme problème à quatre électrons, a pour expression :

$$\Psi_0 = (4\,!)^{-1/2} \text{ Déterminant } |\varphi_1(1)\bar{\varphi}_1(2)\varphi_2(3)\varphi_2(4)|$$

où φ_1 et φ_2 désignent les orbitales moléculaires qui doivent être occupées par les électrons π de la molécule, associés deux par deux en couples à spins antiparallèles. L'une de ces orbitales φ_1 contient uniquement les fonctions χ_1 et χ_3, l'autre φ_2 uniquement la fonction χ_2; φ_1 est l'orbitale de la double liaison, φ_2 est celle du doublet. L'hamiltonien du système peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{H} = \sum_{\nu=1}^{4} H(\nu) + \sum_{\mu<\nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}$$

qui sépare dans $\mathcal{H}$ la part contenant les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie potentielle relative au squelette moléculaire, et celle qui exprime l'interaction des électrons π entre eux. L'énergie totale

$$E = \int \Psi_0 \mathcal{H} \Psi_0 d\tau$$

est minimum, si les coefficients c_{ri} sont les vecteurs propres correspondant aux différentes valeurs propres e_i de l'équation matricielle

$$|L_{pq} - S_{pq}e| = 0$$

où l'on a :

$$S_{pq} = \int \chi_p(\nu)\chi_q(\nu)d\tau$$

$$L_{pq} = I_{pq} + G_{pq}$$

avec

$$I_{pq} = \int \chi_p(\nu)H(\nu)\chi_q(\nu)d\tau$$

$$G_{pq} = \sum_{r,\,s=1}^{3} \left[[2(rs,\,pq) - (rq,\,ps)] \sum_{i=1}^{2} c_{ri}c_{si} \right]$$

et

$$(rs,\,pq) = \int \chi_r(\mu)\chi_s(\mu) \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \chi_p(\nu)\chi_q(\nu)d\tau$$

Le calcul des différentes intégrales entrant dans la théorie a été effectué pour la distance internucléaire d'équilibre de la liaison C = O dans l'aldéhyde formique : 1,21 Å [7]; les résultats en sont résumés dans un appendice. S'il n'y a aucune difficulté de principe pour les intégrales électroniques $(rs,\,pq)$, toutes mono ou bicentriques, le cas des éléments de matrice I_{pq} mérite plus d'attention. Dans un problème d'électrons π, l'opérateur $H(\nu)$ contient en effet des termes relatifs aux électrons non compris expli-

citement dans le système, dont il est nécessaire de préciser la nature. Selon un procédé employé d'abord dans le cas du benzène ([8]), il est commode de développer les éléments I_{pp} de manière à faire apparaître l'énergie W que posséderait un électron π s'il était soumis à l'action d'un des atomes de la molécule, pris isolément dans l'état de valence approprié. L'action des autres atomes de carbone est introduite sous la forme d'intégrales de pénétration relatives à un atome de carbone neutre, dont les électrons de valence $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ sont assimilés à une distribution d'électricité sphérique; le rôle des électrons $1s$ du carbone et des atomes d'hydrogène est négligé. Il paraît difficile de généraliser cette méthode telle que aux composés contenant des hétéroatomes, car les développements font intervenir des états de valence différents selon l'atome considéré et mettent en œuvre des opérateurs non assimilables au potentiel créé par une distribution d'électricité sphérique. Dans ce travail, nous n'avons pas utilisé les intégrales de pénétration du type classique, mais calculé directement les éléments I_{pp} et I_{pq} à partir des opérateurs U^c et U^o représentant le potentiel coulombien dû à la charge nucléaire de l'atome de carbone ou d'oxygène et des électrons σ de chacun d'eux. Les électrons $1s$ étant supposés localisés sur le noyau, l'atome de carbone privé de son électron π possède une charge nucléaire $+4$ et trois électrons de valence $2s$, $2p_y$, $2p_z$; de même l'atome d'oxygène privé de ses trois électrons π possède une charge nucléaire $+6$ et trois électrons, dont une paire à spins antiparallèles et un électron de valence: $(2s)^2\ 2p_z$. On a :

$$U^c = -\frac{4}{r_c} + J^c_s + J^c_y + J^c_z - \frac{1}{2}K^c_s - \frac{1}{2}K^c_y - \frac{1}{2}K^c_z$$

$$U^o = -\frac{6}{r_o} + 2J^o_s + J^o_z - K^o_s - \frac{1}{2}K^o_z$$

$$H(\nu) = -\frac{1}{2}\nabla^2(\nu) + U^c(\nu) + U^o(\nu)$$

expressions dans lesquelles r désigne la distance de l'électron π considéré à chaque noyau, et J et K les termes coulombiens et d'échange exprimant l'action des électrons σ sur lui ([9]). Les opérateurs U permettent de mettre en évidence d'une façon directe l'énergie W^A_{2p} d'un électron π par rapport à un atome A de la molécule dans l'état de valence le plus approprié, car W^A_{2p} qui est par définition la différence entre l'énergie électronique de l'atome dans cet état de valence et celle de l'ion obtenu par arrachement de l'électron π, s'exprime au moyen de termes analogues à ceux contenus dans l'opérateur U^A. Il apparaît que chaque élément I_{pp} de l'aldéhyde formique fait intervenir un W_{2p} différent :

$$I_{11} = \int \chi_1(\nu)\, H(\nu)\, \chi_1(\nu) d\tau \qquad (1)$$

L'énergie W_x^c d'un électron π du type $2p_x$ appartenant à l'orbitale χ_1 est la différence entre les énergies des états de valence $C(V_4, sxyz)$ et C^+ (V_3, syz) de l'atome de carbone. En appliquant les formules des états de valence ([10]), on obtient :

$$W^c_x = I^c_x + J^c_{sx} + J^c_{zx} + J^c_{yx} - \frac{1}{2}K^c_{sx} - \frac{1}{2}K^c_{zx} - \frac{1}{2}K^c_{yx}$$

en désignant par I_x, J_{ix} et K_{ix} les éléments de matrice formés avec les opérateurs

$$\left(-1/2\nabla^2 + \frac{4}{r_c}\right),\ J_i \text{ et } K_i$$

Si l'on reporte W_x^c dans I_{11}, on trouve en utilisant l'expression donnée plus haut pour U_c :

$$I_{11} = W^c_x + \int \chi_1(\nu) U^o \chi_1(\nu) d\tau$$

D'après les données de spectroscopie atomique ([11]), la constante W_x^c a pour valeur $-11{,}54$ *e.v.*

$$I_{22} = \int \chi_2(\nu) H(\nu) \chi_2(\nu) d\tau \qquad (2)$$

L'énergie W_y^o de l'électron $2p_y$ de l'oxygène dans l'orbitale χ_2 est la différence entre l'énergie des états de valence O (V_2, s^2xy^2z) et $O^+(^1V_1, s^2xyz)$ On a :

$$W^o_y = I^o_y + J^o_{yy} + 2J^o_{sy} + J^o_{zy} + J^o_{xy} - K^o_{sy} - \frac{1}{2}K^o_{zy} - \frac{1}{2}K^o_{xy}$$

d'où

$$I_{22} = W^o_y - J^o_{yy} - J^o_{yx} + \frac{1}{2}K^o_{yx} + \int \chi_2(\nu) U^c \chi_2(\nu) d\tau$$

Expérimentalement ([11]), la constante W_y^o vaut $-14{,}75$ *e.v.*

$$I_{33} = \int \chi_3(\nu) H(\nu) \chi_3(\nu) d\tau \qquad (3)$$

L'électron $2p_x$ de l'oxygène dans l'orbitale χ_3 fait intervenir la différence des énergies des états de valence $O(V_2, sx^2y^2z)$ et $O^+(V_1, s^2y^2z)$. On a :

$$W^o_x = I^o_x + 2J^o_{sx} + 2J^o_{yx} + J^o_{zx} - K^o_{sx} - K^o_{yx} - \frac{1}{2}K^o_{zx}$$

$$I_{33} = W^o_x - 2J^o_{yx} + K^o_{yx} + \int \chi_3(\nu) U^c \chi_3(\nu) d\tau$$

Expérimentalement ([11]), W_x^o est égal à $-17{,}21$ *e.v*

4) En raison de la symétrie, le seul élément I_{pq}. non nul est :

$$I_{13} = \int \chi_1(\nu)\, H(\nu)\, \chi_3(\nu) d\tau$$

Le développement d'un tel terme présente quelque

ambiguité : comme les fonctions χ_1 et χ_3 proviennent d'atomes de nature différente C et O, il est possible d'exprimer I_{13} en fonction de W_x^c ou de W_x^o selon l'opérateur U choisi. Le cas d'un élément I_{pq} relatif à deux orbitales χ_p et χ_q issues toutes les deux d'atomes de carbone est plus simple, car les deux opérateurs U^P et U^Q étant identiques, on peut faire jouer à l'un d'eux, U^Q par exemple, un rôle particulier, et utiliser la relation :

$$\int \chi_p(\nu)[-1/2\nabla^2 + U^Q]\chi_q(\nu)d\tau = W^c{}_x S_{pq}$$

Cette relation, rigoureuse pour des orbitales atomiques qui seraient fonctions propres de l'atome Q dans l'état de valence spécifié par U^Q, n'est qu'approximative pour des fonctions de SLATER, mais transforme W_x^c en constante additive n'intervenant pas dans la détermination des orbitales moléculaires. Nous avons cherché à conserver le même formalisme ici, en développant I_{13} de manière complètement symétrique par rapport au carbone et à l'oxygène. En raison de l'hermicité des opérateurs ∇^2 et U, on peut écrire :

$$I_{13} = 1/2\left(\int \chi_1[-1/2\nabla^2 + U^o]\chi_3 d\tau + \int \chi_3[-1/2\,\nabla^2 + U^c]\chi_1 d\tau\right) + 1/2\int \chi_1[U^c + U^o]\chi_3 d\tau$$

Si l'on admet que les fonctions χ_1 et χ_3 sont approximativement fonctions propres des opérateurs

$(-1/2\ \nabla^2 + U^c)$, $(-1/2\ \nabla^2 + U^o)$:

$$(-1/2\,\nabla^2 + U^c)\chi_1(\nu) = W^c{}_x \chi_1(\nu)$$
$$(-1/2\,\nabla^2 + U^o)\chi_3(\nu) = (W^o{}_x - 2J^o{}_y + K^o{}_y)\chi_3(\nu)$$

on a :

$$I_{13} = 1/2\,(W^c{}_x + W^s{}_x)\,S_{13} - \int \chi_1(\nu)[J^o{}_y - 1/2\,K^o{}_y]\chi_3(\nu)d\tau + 1/2\int \chi_1(\nu)\,[U^c + U^o]\chi_3(\nu)d\tau$$

Du point de vue numérique, chaque élément I a été évalué à partir des valeurs spectroscopiques des termes W_{2p} et des valeurs théoriques des différentes intégrales d'interaction électronique, calculées avec les orbitales 2*s* et 2*p* du carbone et de l'oxygène (voir appendice). Ce mélange de données théoriques et empiriques est apparemment peu compatible avec l'écart séparant les termes W_{2p} expérimentaux, de l'évaluation qui peut être faite à l'aide des fonctions de SLATER [10], mais se justifie ici parce que la forme des orbitales moléculaires ne dépend pas des constantes W_{2p} individuelles, mais seulement de la différence $1/2\ (W_x{}^o - W_x{}^c)$, dont la valeur théorique est assez bonne (*).

Les intégrales de pénétration utilisées habituellement négligent les termes d'échange relatifs aux électrons σ localisés autour des différents atomes. Les développements précédents répartissent ces termes entre les constantes W_{2p}, qui contiennent ceux relatifs aux électrons de l'atome par rapport auquel a été fait le développement, et les intégrales qui contiennent ceux de l'autre atome. Pour simplifier les calculs, il est permis ici de négliger les termes d'échange mettant en jeu des orbitales atomiques appartenant à deux atomes distincts; avec cette approximation, on a par exemple :

$$I_{13} = 1/2(W^c{}_x + W^o{}_x)S_{13} - \int \chi_1(\nu)\,J^o{}_y\chi_3(\nu)d\tau + 1/2\int \chi_1(\nu)\,[U^c + U^o]\chi_3(\nu)d\tau$$

où l'on a supprimé les opérateurs d'échange contenus dans U^c et U^o.

Par contre les termes d'échange portant sur le même atome, telle l'intégrale K_{yx}^o des éléments I_{22} et I_{33}, ont été conservés, car ils servent à compenser certains termes contenus implicitement dans les valeurs spectroscopiques des W_{2p} [12].

Le calcul des éléments d'interaction d'un électron π avec les électrons du squelette, qui vient d'être détaillé dans le cas de l'aldéhyde formique, présente une particularité intéressante, valable pour toutes les molécules contenant un hétéroatome avec un doublet libre 2*p*. Si on traite le groupement carbonyle seulement comme un problème à deux électrons, les électrons du doublet π de l'oxygène étant inclus dans le squelette, on trouve que les électrons π de la double liaison sont décrits par des orbitales identiques à celles obtenues dans le problème à quatre électrons. La raison en est que les éléments de la matrice du second-ordre $L_{pq} + G_{pq}$ qui donne maintenant les orbitales moléculaires, ont gardé les mêmes valeurs que dans la matrice complète, les termes ajoutés aux I_{pq} étant identiques à ceux retranchés des G_{pq}. Dans les deux cas, les termes d'échange des I_{pq} entre atomes distincts peuvent être négligés sans altérer la coïncidence. On peut donc énoncer le résultat suivant, qui est susceptible de certaines généralisations : pour obtenir la fonction d'onde d'un système d'électrons π contenant un doublet libre, il suffit de déterminer les orbitales moléculaires self-consistentes du système indépen-

(*) Il a été vérifié que les orbitales moléculaires ne sont pratiquement pas modifiées, quand on calcule la quantité $1/2\,(W_x^o - W_x^c)$ à partir des valeurs théoriques des W. En outre, la variation d'énergie qui résulte de l'emploi de W théoriques se trouve complètement compensée, si l'on ajoute la correction de Moffitt à la matrice-énergie de la méthode d'interaction de configurations.

damment du doublet et d'y ajouter l'orbitale du doublet lui-même.

Les résultats.

La résolution du système d'équations représentant le champ self-consistent de la molécule d'aldéhyde formique fournit trois orbitales moléculaires $\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3$ qui sont indiquées dans le tableau I. Comme les atomes d'hydrogène du squelette n'ont pas été introduits dans les termes I_{pq}, et que la distance C = O ne varie pratiquement pas dans les différentes molécules possédant le groupement carbonyle, les résultats sont valables dans ce type d'approximation, aussi bien pour l'aldéhyde formique que pour n'importe quelle molécule avec un groupement carbonyle non-conjugué.

TABLEAU I

Orbitales moléculaires	e_i (en un. at.)
$\varphi_1 = 0{,}5876\,\chi_1 + 0{,}6906\,\chi_3$	$1/2(W_x^C + W_x^O) + 0{,}0218$
$\varphi_2 = \chi_2$	$W_y^O + 0{,}0004$
$\varphi_3 = 0{,}8397\,\chi_1 — 0{,}7572\,\chi_3$	$1/2(W_x^O + W_x^C) + 0{,}7225$

La configuration Ψ_0 correspondant à l'état fondamental ne contient que l'orbitale liante φ_1 associée à la double liaison et l'orbitale du doublet φ_2; l'orbitale φ_3, qui confère à la double liaison C = O un caractère antiliant, intervient seulement dans la description des états excités du groupement carbonyle. Les énergies des orbitales occupées e_1 et e_2 donnent directement les valeurs des potentiels d'ionisation de la molécule [13]; selon le tableau I, le potentiel d'ionisation des électrons π de la double liaison est $-e_1$, (13,78 *e.v.*) et celui du doublet libre $-e_2$ (14,74 *e.v.*), soit pratiquement le potentiel d'ionisation du doublet libre π_y de l'atome d'oxygène dans l'état de valence V_2 [11].

Ces résultats théoriques sont trop élevés par rapport aux potentiels d'ionisation trouvés expérimentalement tant pour l'aldéhyde formique (10,88 *e.v.*) que pour ses homologues supérieurs non conjugués (10 *e.v.* environ). En outre, il semble définitivement confirmé aujourd'hui que l'ionisation du groupement carbonyle met d'abord en jeu le doublet libre de l'oxygène [14] et non la double liaison, comme le voudrait la théorie. Il avait déjà été remarqué par Mulliken [15] que le potentiel d'ionisation de l'aldéhyde formique est bien inférieur à celui du doublet de l'atome d'oxygène (O, V_2); la différence serait due d'une part à la présence d'une charge d'ensemble négative sur l'oxygène, qui affaiblirait le doublet, d'autre part à l'interaction d'hyperconjugaison du doublet avec les électrons du groupement CH_2. Les deux arguments amènent à la conclusion qu'il est impossible de calculer exactement le potentiel d'ionisation de l'aldéhyde formique, sans tenir compte effectivement des électrons σ. Mais on doit remarquer qu'un écart analogue, moins accentué, s'observe avec les hydrocarbures non saturés (P = 10,3 *e.v.* dans le benzène avec $W_{2p} = -11{,}54$ *e.v.*, contre 9,2 *e.v.* expérimentalement); comme le calcul des potentiels d'ionisation fait intervenir la valeur exacte attribuée aux constantes W, le désaccord apparaît lié du point de vue numérique à la combinaison de termes d'origine expérimentale, les W, avec un terme purement théorique, dépendant de l'orbitale moléculaire affectée par l'ionisation. Il a été proposé récemment d'améliorer l'accord numérique en modifiant soit les constantes W [4], soit la charge effective Z des orbitales atomiques qui constituent l'orbitale moléculaire [12]; le procédé qui reste empirique, n'est pas applicable à l'étude d'une molécule isolée.

Outre la configuration fondamentale Ψ_0, les orbitales moléculaires du tableau I permettent de construire un certain nombre de fonctions excitées Ψ_i, dans lesquelles l'orbitale supplémentaire φ_3 obtenue par minimisation de l'énergie relative à Ψ_0, est occupée par des électrons situés à l'origine dans les orbitales φ_1 et φ_2 de Ψ_0. En première approximation, chacune d'elles peut être considérée comme représentant pour le système d'électrons π de l'aldéhyde formique un état possible dont l'énergie totale E calculée à l'aide des intégrales électroniques en appendice, est indiquée dans le tableau II*a*. Comme les résultats ainsi obtenus sont susceptibles d'être modifiés par interaction de configurations, la comparaison avec les données expérimentales sera faite plus loin. Du point de vue énergétique en effet, la configuration Ψ_0 n'est pas la meilleure fonction d'onde qu'on puisse obtenir pour décrire l'état fondamental du système avec l'ensemble des orbitales moléculaires du tableau I : à partir des configurations Ψ, on peut former par combinaison linéaire de nouvelles fonctions d'onde :

$$\Theta_l = \sum_k d_{kl} \Psi_k$$

dont les coefficients d_k sont donnés par la méthode de variation. Les fonctions d'onde Ψ obtenues par la méthode du champ self-consistent ne permettant pas de représenter l'énergie des différents états du système (fondamental et excités) par une matrice diagonale contrairement aux solutions exactes de l'équation de Schrödinger, ce procédé : l'interaction de configurations, revient à diagonaliser la matrice-énergie construite sur les Ψ. Comme les éléments de matrice :

$$\mathcal{H}_{kl} = \int \Psi_k \mathcal{H} \Psi_l \, d\tau$$

sont nuls entre fonctions Ψ de multiplicité ou de symétrie différentes, il suffit de résoudre l'équation séculaire :

$$|\mathcal{H}_{kl} - E\delta_{kl}| = 0$$

séparément pour les états singulets et triplets dans chacune des symétries A_1 et A_2 du groupe C_{2v} auquel appartient l'aldéhyde formique (tableau II*b*).

L'interaction de configurations se traduit par une stabilisation énergétique du système d'électrons π : l'énergie donnée par la fonction d'onde Θ_0, qui représente maintenant le fondamental, est abaissée de 1,32 *e.v.* par rapport à la configuration Ψ_0. Mais comme Ψ_0 entre avec un poids de 95 % dans la nouvelle fonction d'onde Θ_0, la description du système est peu modifiée et en particulier le moment dipolaire. Comme l'étude de l'aldéhyde formique est limitée aux électrons π, le moment dipolaire du système π est la résultante de charges positives $+1$ et $+3$ situées sur les noyaux de carbone et d'oxygène et de charges négatives, dont la densité dans l'espace est donnée par le carré du module de la fonction d'onde utilisée. Au lieu de calculer directement l'intégrale donnant le centre de gravité des charges négatives, il est possible de remplacer cette distribution d'électricité par des charges ponctuelles q_c et q_0 localisées elles aussi sur le carbone et l'oxygène ([16]); ainsi, la répartition des charges donnée par l'orbitale φ_1, équivaut aux charges ponctuelles :

$$q_c = c^2{}_1 + 2\omega_1 c_1 c_3 S_{13}$$
$$q_o = c^2{}_3 + 2\omega_3 c_1 c_3 S_{13}$$

avec :

$$\omega_3 = \frac{1}{\rho}\frac{M_{13}}{S_{13}} \qquad \text{et} \qquad \omega_1 = 1 - \omega_3$$

où ρ est la distance internucléaire en unités atomiques et M_{13} l'intégrale atomique de moment dipolaire (voir appendice). Ce procédé est complètement équivalent au calcul direct, mais permet de faire apparaître les charges nettes portées par chaque atome. Quand l'état fondamental de l'aldéhyde formique est décrit par la fonction d'onde Ψ_0 de la méthode de champ self-consistent, l'atome de carbone possède une charge nette positive de 0,0920 *e* et une charge opposée sur l'oxygène; le moment dipolaire μ_π s'élève alors à 0,534 D.

Avec la fonction Θ_0, cette charge s'abaisse à 0,0835 *e* et le moment à 0,485 D. La diminution de moment que provoque l'interaction de configurations est due à une diminution de la polarité due aux électrons π de la liaison C = 0, et non à une délocalisation du doublet π de l'oxygène vers le carbone, le poids de la configuration excitée Ψ_8 dans le fondamental Θ_0 étant tout à fait négligeable.

Expérimentalement, le moment dipolaire de l'aldéhyde formique est très voisin de 2,30 D ([17]). Le moment global comprend essentiellement la contribution des électrons π et des électrons σ localisés et un moment atomique provenant de l'hybridation du doublet libre 2*s* de l'atome d'oxygène avec l'orbitale $2p\sigma$ ([4]). La part des électrons σ peut être évaluée à 1,1 D d'après les valeurs attribuées aux moments de liaison ([18]) celle de l'hybridation doit être comprise entre 0,5 et 1 D ([4]). En composant ces différentes contributions avec le moment théorique μ_π, on trouve un moment total compris entre 2,1 et 2,6 D, en accord avec l'expérience. Il est intéressant de remarquer que le moment dipolaire μ_π calculé ici sans hypothèses simplificatrices sur les intégrales est très inférieur à la valeur de 2,3 D

TABLEAU II

Fonctions d'onde	Symétrie	Énergie (*)
a) Configurations.		
$\Psi_0 = \lvert\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_2\bar{\varphi}_2\rvert$	A_1	—
$\Psi_1 = (2^{-1/2})\,\lvert\varphi_1\bar{\varphi}_3\varphi_2\bar{\varphi}_2\rvert + \lvert\bar{\varphi}_1\varphi_3\varphi_2\bar{\varphi}_2\rvert$	$^3A_1$	0,144
$\Psi_2 = (2^{-1/2})\,\lvert\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_2\bar{\varphi}_3\rvert + \lvert\varphi_1\bar{\varphi}_1\bar{\varphi}_2\varphi_3\rvert$	$^3A_2$	0,177
$\Psi_3 = (2^{-1/2})\,\lvert\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_2\bar{\varphi}_3\rvert - \lvert\varphi_1\bar{\varphi}_1\bar{\varphi}_2\varphi_3\rvert$	$^1A_2$	0,221
$\Psi_4 = (2^{-1/2})\,\lvert\varphi_1\bar{\varphi}_3\varphi_2\bar{\varphi}_2\rvert - \lvert\bar{\varphi}_1\varphi_3\varphi_2\bar{\varphi}_2\rvert$	$^1A_1$	0,537
$\Psi_5 = (2^{-1/2})\,\lvert\varphi_1\bar{\varphi}_2\varphi_3\bar{\varphi}_3\rvert + \lvert\bar{\varphi}_1\varphi_2\varphi_3\bar{\varphi}_3\rvert$	$^3A_2$	0,593
$\Psi_6 = (2^{-1/2})\,\lvert\varphi_1\bar{\varphi}_2\varphi_3\bar{\varphi}_3\rvert - \lvert\bar{\varphi}_1\varphi_2\varphi_3\bar{\varphi}_3\rvert$	$^1A_2$	0,650
$\Psi_7 = \lvert\varphi_2\bar{\varphi}_2\varphi_3\bar{\varphi}_3\rvert$	A_1	0,750
$\Psi_8 = \lvert\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_3\bar{\varphi}_3\rvert$	A_1	0,759
b) Interaction de configurations.		
$\Theta_0 = 0{,}971\,\Psi_0 - 0{,}001\,\Psi_4 - 0{,}238\,\Psi_7 - 0{,}017\,\Psi_8$	A_1	— 0,0486
$\Theta_2 = 0{,}943\,\Psi_2 - 0{,}0332\,\Psi_5$	$^3A_2$	0,119
$\Theta_3 = 0{,}921\,\Psi_3 + 0{,}382\,\Psi_6$	$^1A_2$	0,133
$\Theta_1 = \Psi_1$	$^3A_1$	0,144
$\Theta_4 = 0{,}072\,\Psi_0 - 0{,}950\,\Psi_4 + 0{,}292\,\Psi_7 + 0{,}084\,\Psi_8$	$^1A_1$	0,503
$\Theta_5 = 0{,}332\,\Psi_2 + 0{,}943\,\Psi_5$	$^3A_2$	0,652
$\Theta_6 = 0{,}382\,\Psi_3 - 0{,}921\,\Psi_6$	$^1A_2$	0,738
$\Theta_8 = 0{,}086\,\Psi_0 + 0{,}055\,\Psi_4 + 0{,}418\,\Psi_7 - 0{,}903\,\Psi_8$	A_1	0,742
$\Theta_7 = 0{,}211\,\Psi_0 + 0{,}308\,\Psi_4 + 0{,}827\,\Psi_7 + 0{,}421\,\Psi_8$	A_1	0,850

(*) Energies en *e.v.* par rapport à la configuration fondamentale Ψ_0.

obtenue dans la version self-consistente de la méthode de PARR et PARISER ([4]); aucune réduction empirique des termes W_{2p} n'est nécessaire pour améliorer l'accord avec l'expérience comme dans cette méthode.

Les fonctions d'onde Ψ_i et Θ_i, d'énergie supérieure à Ψ_0 ou Θ_0, définissent des états excités, dont la position par rapport au fondamental donne des renseignements sur les transitions spectrales des électrons π du groupement carbonyle. Les états les plus importants du point de vue spectroscopique sont ceux dont la représentation configurationnelle met en jeu un saut électronique des orbitales φ_1 ou φ_2 à l'orbitale libre φ_3 : le premier correspond à une transition $n \rightarrow \pi^*$ de symétrie $A_1 \rightarrow A_2$, le second à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de symétrie $A_1 \rightarrow A_1$. L'identification des différentes bandes qui composent le spectre d'absorption des composés contenant un groupement carbonyle non conjugué, a été faite par Mc MURRY et MULLIKEN ([19]). On distingue dans le spectre trois régions principales, une bande d'intensité faible vers 2 900 Å, une bande plus forte vers 1 900 Å et une région encore mal connue débutant vers 1 500 Å; les deux premières bandes font intervenir le doublet libre π_y de l'oxygène, la troisième les électrons π de la double liaison et sont notées respectivement transitions $N \rightarrow A$, $N \rightarrow B$ et $N \rightarrow V$. Les transitions $N \rightarrow A$ et $N \rightarrow V$ peuvent être identifiées respectivement aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ de la représentation configurationnelle; la transition $N \rightarrow B$ n'est pas rendue par nos calculs, car elle est réalisée par le passage d'un électron du doublet vers une orbitale σ antiliante. On ne connaît pas tous les états triplets correspondants, mais on sait qu'il existe dans les cétones un état triplet probablement de symétrie A_2, à 4 *e.v.* environ au-dessus du fondamental ([20]). Récemment, l'aldéhyde formique lui-même a fait l'objet d'études spectroscopiques très détaillées ([11], [22]) reportées dans la dernière colonne du tableau III; il a été montré en particulier que la transition $N \rightarrow A$ s'effectue vers un état excité non plan, différent géométriquement de l'état considéré dans les calculs. L'influence de ce changement de structure sur les énergies de transition est difficile à estimer.

Le fait marquant du tableau III se trouve dans les modifications apportées aux énergies de transition par l'interaction de configurations : les valeurs calculées par la méthode du champ self-consistent sont diminuées dans le cas de la transition $N \rightarrow A$ et augmentées dans le cas de la transition $N \rightarrow V$. Il en résulte une inversion de l'ordre dans lequel se classent les états triplets, les configurations de base Ψ attribuant l'énergie la plus basse au triplet de symétrie A_1 et les fonctions Θ au triplet de symétrie A_2. La première transition, qui appartenait avant interaction de configurations au type $N \rightarrow A$ pour le premier état excité singulet et au type $N \rightarrow V$ pour le premier triplet, est du type $N \rightarrow A$ dans les deux cas après interaction. Bien que l'évidence expérimentale ne soit pas aussi forte pour le premier état triplet que pour le premier singulet excité, l'interaction de configurations semble donc nécessaire si l'on veut avoir un schéma énergétique correct pour les électrons π du groupement carbonyle. Au point de vue numérique, les résultats théoriques sont relativement corrects pour la transition $N \rightarrow A$, surtout par rapport aux valeurs expérimentales admises habituellement pour le carbonyle (4,3 *e.v.* pour la bande d'absorption proche de 2 900 Å) l'interaction de configurations améliore l'accord numérique et ramène à moins de 0,5 *e.v.* la séparation singulet-triplet, dont la valeur initiale n'est pas négligeable malgré la petitesse des intégrales mises en jeu ([23]). Par contre, les prévisions théoriques relatives à la transition $N \rightarrow V$ sont peu satisfaisantes, pour la séparation singulet-triplet comme pour la position du singulet excité lui-même, que l'interaction de configurations éloigne encore du fondamental. On retrouve là pour la liaison $C = O$ un état de choses déjà constaté avec les composés purement hydrocarbonés ([24]) : d'une manière générale, l'interaction de configurations augmente les énergies des transitions $N \rightarrow V$ auxquelles la représentation configurationnelle attribue déjà une valeur beaucoup trop grande. Les moyens indiqués par MOFFITT ([25]) pour pallier à ce défaut de la méthode des orbitales moléculaires non-empirique seront étudiés dans le prochain article de cette série. On peut remarquer cependant que les énergies calculées ici pour la transition $N \rightarrow V$ de l'aldéhyde formique

TABLEAU III

Transitions		$E(\Psi_0) - E(\Psi_i)$ SCF (1)	$E(\Theta_0) - E(\Theta_i)$ IC (2)	Observées (H_2-CO) *e. v.*	A	(3)
$N \rightarrow A$	$A_1 \rightarrow {}^3A_2$	4,83	4,54	3,01	(4100)	*a*
	$A_1 \rightarrow {}^1A_2$	6,01	4,92	3,49	(3530)	*b*
$N \rightarrow V$	$A_1 \rightarrow {}^3A_1$	3,90	5,22			
	$A_1 \rightarrow {}^1A_1$	14,6	15,0	7,91	(1560)	*c*

(1) Energies de transition en *e.v.*, calculées par la méthode du champ self-consistent.
(2) Energies après interaction de configuration.
(3) Références *a*) COHEN et REID; *b*) BRAND; *c*) WALSH (loc. cit.).

sont plus élevées que pour l'éthylène, en accord qualitatif avec l'effet hypsochrome observé quand on passe de la liaison C = C ($\lambda \simeq 1\,800$ A) à la liaison C = O ($\lambda \approx 1\,500$ A).

Appendice.

Les intégrales atomiques nécessaires à cette étude ont été déterminées exactement par des méthodes appropriées au type d'intégrales considéré : le calcul des intégrales monoélectroniques et des intégrales bicentriques a été effectué au moyen des expressions algébriques de ROOTHAAN (26), celui des intégrales hybrides par intégration numérique sur les fonctions zêta de BARNETT et COULSON (27), celui des intégrales d'échange au moyen de développements en série par rapport aux fonctions auxiliaires de KOTANI (28). Dans le tableau IV, les symboles $s_c x_c y_c z_c s_o x_o y_o z_o$ représentent les fonctions de SLATER $2s$ $2px$ $2py$ $2pz$ d'exposant orbital $\zeta_c = 1{,}625$, $\zeta_o = 2{,}275$ issues de noyaux C et O distants de $\rho = 1{,}143$ *u.a.* Les intégrales d'échange ont été calculées en coordonnées elliptiques sous la forme de séries infinies; en développant, on trouve :

$$(x_c x_o;\ x_c x_o) = (\xi_c^5 \xi_o^5/512)\rho^9 (I_1 + 1/2\ I_2)$$
$$(x_c y_o;\ x_c y_o) = (\xi_c^5 \xi_o^5/512)\rho^9 (1/2\ I_2)$$

avec

$$I_1 = \sum_{k=0}^{m} (2k+1) \{ W^o{}_k(4,4;\alpha)[G_k(0,\beta) - G_k(2,\beta)]^2$$
$$+ 2W^o{}_k(4,2;\alpha)[G_k(0,\beta) - G_k(2,\beta)][G_k(4,\beta) - G_k(0,\beta)]$$
$$+ 2W^o{}_k(4,0;\alpha)[G_k(2,\beta) - G_k(4,\beta)][G_k(0,\beta) - G_k(2,\beta)]$$
$$+ W^o{}_k(2,2;\alpha)[G_k(4,\beta) - G_k(0,\beta)]^2$$
$$+ 2W^o{}_k(2,0;\alpha)[G_k(4,\beta) - G_k(0,\beta)][G_k(2,\beta) - G_k(4,\beta)]$$
$$+ W^o{}_k(0,0;\alpha)[G_k(2,\beta) - G_k(4,\beta)]^2 \}.$$

$$I_2 = \sum_{k=2}^{m} (2k+1) \frac{(k-2)!}{(k+2)!} \{ W_k{}^2(2,2;\alpha)[G_k{}^2(0,\beta)]^2$$
$$- 2W_k{}^2(2,0;\alpha)[G_k{}^2(0,\beta) G_k{}^2(2,\beta)]$$
$$+ W_k{}^2(0,0;\alpha)[G_k{}^2(2,\beta)]^2 \}$$

TABLEAU IV

$(x_c\|x_o)$	= 0,219034
$(x_2\|r_o\|x_o)$	= 0,19449

Intégrales d'attraction nucléaire (*).

$(x_c\|6/r_o\|x_c)$	= 2,346 778	$(x_o[4/r_c[x_o)$	= 1,653 004
$(x_o\|6/r_o\|x_o)$	= 0,885 427	$(x_c[4/r_c[x_o)$	= 0,590 285

Intégrales d'interaction électronique (*).

$(x_c x_c\|x_c x_c)$	= 0,636 035	$(x_o x_o\|x_o x_o)$	= 0,890 449
		$(x_o x_o\|y_o y_o)$	= 0,794 471
		$(x_o y_o\|x_o y_o)$	= 0,047 989
$(s_c s_c\|x_o x_o)$	= 0,401 250	$(s_o s_o\|x_c x_c)$	= 0,388 019
$(z_c z_c\|x_o x_o)$	= 0,447 456	$(z_o z_o\|x_c x_c)$	= 0,407 761
$(y_c y_c\|x_o x_o)$	= 0,373 653		
$(x_c x_c\|x_o x_o)$	= 0,382 642		
$(s_c s_c\|x_c x_o)$	= 0,106 41	$[s_o s_o\|x_c x_o)$	= 0,131 66
$(z_c z_c\|x_c x_o)$	= 0,110 60	$(z_o z_o\|x_c x_o)$	= 0,131 50
$(y_c y_c\|x_c x_o)$	= 0,100 20	$(y_o y_o\|x_c x_o)$	= 0,126 21
$(x_c x_c\|x_c x_o)$	= 0,107 98	$(x_o x_o\|x_c x_o)$	= 0,137 53
		$(x_c y_o\|x_c y_o)$	= 0,005 66
		$(x_c x_o\|x_c x_o)$	= 0,039 239
		$(x_c y_o\|x_c y_o)$	= 0,002 059

Elements de matrice self-consistents (*).

$I_{11} =$	$W^c{}_x$	— 1,162 98	$L_{11} =$	$\frac{1}{2}(W^c{}_x + W^o{}_x)$	+ 0,340 00
$I_{22} =$	$W^o{}_y$	— 2,082 58	$L_{22} =$	$W^o{}_y$	+ 0,000 42
$I_{33} =$	$W_x{}^o$	— 1,971 60	$L_{33} =$	$\frac{1}{2}(W^c{}_x + W^o{}_x)$	+ 0,252 15
$I_{13} =$	$\frac{1}{2}(W^c{}_x + W^o{}_x)S_{13}$	— 0,508 05	$L_{13} =$	$\frac{1}{2}(W^c{}_x + W^o{}_x)S_{13}$	— 0,265 91

(*) En unités atomiques : 1 *u.a.* = 27,20 *e.v.*

Les fonctions auxiliaires $W^j{}_k(m, n; \alpha)$ et $G^j{}_k(m, \beta)$ ont été évaluées par interpolation dans les tables (28) pour les valeurs $\alpha = \rho(\zeta_o + \zeta_c)/2$ et $\beta = \rho(\zeta_o - \zeta_c)/2$ des paramètres.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Cf G. BERTHIER, B. PULLMAN et J. PONTIS. — *J. Chimie Phys.*, 1952, 49, 365.
(2) E. SCROCCO et O. SALVETTI. — *Ric. Sci.*, 1953, 23, 1410. H. KON. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1955, 28, 275.

(3) T. Anno, A. Sado et I. Matubara. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1957, **29**, 168; *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 967, 1759.
(4) J. W. Sidman. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 429.
(5) R. G. Parr et R. Pariser. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 711.
(6) C.C.J. Roothaan. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69.
(7) D. P. Stevenson, S. E. Lu Valle et V. Schomaker. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2508.
R. D. Lawrence et M. W. P. Strandberg. — *Ph. Rev.*, 1951, **83**, 363.
(8) M. Goeppert-Mayer et A. L. Sklar. — *J. Chem. Phys.* 1938, **6**, 645.
(9) W. Moffitt. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **A 210**, 224.
(10) W. Moffitt. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **A 202**, 554.
(11) Cf. H. A. Skinner et H. O. Pritchard. — *Trans. Far. Soc.*, 1953, **49**, 1254.
(12) J. Serre. — *C. R. Ac. Sc.*, 1956, 242, 1460; *Thèse*, Paris, 1957.
(13) G. G. Hall et J. Lennard-Jones. *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **A 202**, 55.
(14) I. Omura, K. Higasi et H. Baba. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1956, **29**, 504.
(15) R. S. Mulliken. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 564.
(16) R. Daudel, A. Laforgue et C. Vroelant. — *J. Chimie Phys.*, 1952, **49**, 945.
(17) E. C. Hurdis et C. P. Smyth. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **65**, 89.
S. N. Shooby et A. H. Sharbaugh. — 1951, 82, 95.
R. D. Lawrence et M. W. P. Strandberg. — *loc. cit.*
(18) L. E. Orgel, T. L. Cottrell, W. Dick et L. E. Sutton. — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47**, 113.
G. W. Wheland. — *Resonance in Organic Chemistry.* — p. 290, Wiley, New-York, 1955.
(19) H. C. Murry et R.S. Mulliken. — *Proc. Nat. Ac. Sc.*, 1940, **26**, 312.
H. L. Mc Murry. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 241.
(20) A. D. Cohen et C. Reid. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 85.
(21) A. D. Walsh. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 2306.
(22) J.C.D. Brand. — *J. Chem. Soc.*, 1956, 858.
G. W. Robinson. — *Can. J. Phys.*, 1956, **34**, 699.
(23) C. Reid. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1906.
L. Goodman et H. Shull. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1138.
(24) A. Pullman. — *J. Chimie Phys.*, 1954, **51**, 188.
(25) W. Moffitt. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **A 210**, 245; 1953, **A 218**, 486.
(26) C. C. J. Roothan. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **12**, 1445.
(27) M. P. Barnett et C. A. Coulson. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1951, **A 243**, 221.
(28) M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro et T. Kimura. — *Table of molecular integrals*, Maruzen, Tokyo, 1955.

N° 22. — PROPOSITION D'UNE ÉCHELLE UNIFIÉE DE MASSES NUCLIDIQUES ET DE POIDS ATOMIQUES AYANT POUR BASE LE CARBONE ^{12}C.

par T. P. KOHMAN.

Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A;

J. MATTAUCH.

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Allemagne;

A. H. WAPSTRA.

Instituut voor Kernphysisch Onderzoek, Amsterdam, Pays-Bas;

(*Manuscrit reçu le* 26.3.58.)

Il existe à l'heure actuelle trois échelles de masses et de poids atomiques : (1) l'échelle absolue définie d'après le gramme, (2) l'échelle définie en prenant la masse d'un atome du nuclide ^{16}O égale à 16 unités (dite « Échelle Physique » des « Masses Atomiques » ou des « Masses Nuclidiques »), et (3) l'échelle définie en prenant la masse atomique moyenne du mélange d'isotopes de l'oxygène naturel égale à 16 unités (dite « Échelle Chimique » des poids atomiques.) Seules les deux dernières sont d'un usage courant. Les abondances relatives des isotopes ^{16}O, ^{17}O, et ^{18}O dans l'oxygène naturel n'étant pas constantes, suivant son origine, il en résulte une variation de sa masse atomique moyenne pouvant atteindre 15 millionièmes; l'échelle chimique, de ce fait, n'est qu'imparfaitement définie.

Certaines propositions tendant à améliorer cette situation ont récemment été faites et discutées. Elles se proposent (1) de définir avec plus de précision l'échelle chimique, (2) de décider si l'on doit unifier ou non les échelles chimiques et physiques (3) d'améliorer éventuellement la définition de l'échelle physique.

L'étude la plus importante faite récemment sur ce sujet est celle de WICHERS (1) qui invite toute personne intéressée par ce problème à le prendre en considération et à exprimer son avis. Nous voudrions de ce fait introduire dans la discussion publique une proposition sur laquelle on a déjà beaucoup parlé en privé, et qui semble offrir des avantages pour chacun des trois points mentionnés ci-dessus.

Même en supposant que l'indétermination de l'échelle chimique soit éliminée par une définition plus précise, l'existence de deux ensembles de valeurs de masse dont la différence, bien que faible, est significative, provoque une certaine confusion qui se traduit souvent par des difficultés pédagogiques; et, ce qui est encore plus grave, il est nécessaire de disposer de deux valeurs, correspondant à chacune des deux échelles, pour les constantes molaires universelles telles que le nombre d'AVOGADRO, la constante de FARADAY, et celle des gaz. On a souvent besoin en effet, particulièrement en chimie nucléaire, de faire correspondre la valeur du nombre d'AVOGADRO avec les valeurs de masse utilisées.

Les propositions consistant à unifier les échelles en adoptant l'échelle physique pour les poids atomiques chimiques ont reçu un accueil défavorable de la part de nombreux chimistes, du fait qu'une modification relativement importante d'environ 275 millionièmes devrait être apportée à toutes les quantités dont la valeur dépend de la grandeur du mole. De nombreuses données physicochimiques ont en effet une précision supérieure à cette modification et leurs valeurs devraient être changées. Le vif intérêt que les chimistes (2) accordent par contre à la proposition d'une nouvelle échelle unifiée ayant pour base ^{19}F = 19 qui entraînerait une modification de 41 millionièmes, semble prouver que ceux-ci seraient prêts à accepter une échelle unique, tant que les modifications à apporter ne dépassent pas d'une manière excessive cette valeur. Relativement peu de données chimiques ont en effet une précision aussi élevée.

Il est fort heureusement possible de définir une échelle unique qui, tout en répondant aux désirs des chimistes, présente pour les physiciens de sérieux

avantages. Pour le prouver, nous nous demanderons tout d'abord pourquoi les physiciens ont été amenés à adopter une échelle relative de masse au lieu de donner la valeur des masses atomiques en grammes. La raison en est double : (1) il est possible de définir l'unité de masse de telle sorte que chaque masse nucléaire corresponde à peu de chose près au nombre A des nucléons dans le noyau, ce qui présente des avantages évidents, et (2) les masses s'expriment avec beaucoup plus de précision en unités relatives qu'en unités absolues (précision de l'ordre de 1.10^{-7} au lieu de 3.10^{-5}). Ce n'est pas par un souci exagéré de précision que l'on cherche à déterminer les masses des nuclides avec 6, 7, et même 8 chiffres. De légères variations de masse correspondent en effet à des fluctuations assez importantes des énergies de liaison des nucléons, et fournissent ainsi des renseignements concernant la nature des forces nucléaires. Les physiciens nucléaires chercheront donc toujours à améliorer la précision des mesures de masse, une simple décimale supplémentaire pouvant révéler des phénomènes, jusqu'alors insoupçonnés, d'une importance fondamentale.

On préférera évidemment une définition qui, aussi bien aujourd'hui que dans un proche avenir, permette d'exprimer la plupart des masses nuclidiques avec le minimum d'erreur. Ainsi que nous allons le montrer, ce but est atteint par le choix de ^{12}C comme élément de base. La meilleure définition de la masse atomique est donc de prendre la masse de ^{12}C exactement égale à 12 unités de masse. Cette unité est supérieure de 318 millionièmes à l'unité physique de masse et de 43 millionièmes à l'unité chimique actuelle.

A notre connaissance, cette proposition fut présentée pour la première fois indépendemment par le professeur A. O. Nier, physicien, de Minneapolis et par le professeur A. Olander, chimiste, de Stockholm, dans des communications privées. Bien que celle-ci n'est pas été discutée à la réunion de la Commission des poids Atomiques de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée en 1957, une note mettant en évidence les avantages pour les physiciens de l'utilisation du carbone ^{12}C comme nuclide de référence, fut ajoutée au rapport de la commission ([3]). Brièvement ces avantages sont les suivants.

L'élément de référence secondaire le plus utilisé pour la détermination des masses nuclidiques en spectroscopie de masse est le carbone ^{12}C. Il se trouve tout d'abord que les ions atomiques à charge double, triple ou quadruple de ^{12}C ont des nombres de masse entiers, de telle sorte qu'ils peuvent être couplés en doublets avec des nuclides ayant pour nombre de masse respectivement 6, 4 et 3; mais ce qui a encore beaucoup plus d'importance, le carbone est le seul élément qui soit susceptible de former des ions moléculaires renfermant un aussi grand nombre d'atomes d'une seule catégorie (jusqu'à dix et plus). L'échelle adoptant $^{12}C = 12$, plus que tout autre échelle, permet donc un beaucoup plus grand nombre de comparaisons directes de masse à l'intérieur d'un doublet avec le nuclide de référence, particulièrement dans le cas des nuclides lourds. ^{12}C a en outre l'avantage de former un plus grand nombre d'hydrides qu'aucun autre élément, permettant d'obtenir facilement une raie de référence dans les doublets pour presque tous les nombres de masse jusqu'à 120. De nombreux nuclides stables dont le nombre de masse est compris entre 120 et 240 peuvent aussi être mesurés par comparaison avec ^{12}C; il suffit pour cela de constituer des doublets avec les ions à charge double des nuclides à étudier et des ions à charge simple de ^{12}C ou de fragments de $^{12}C_nH_m$. La masse de nombreux autres nuclides, et en particulier de ceux qui sont instables peut être déduite avec précision des résultats des réactions de transformation nucléaire.

Le choix de ^{16}O comme nuclide officiel de référence a contraint les spectroscopistes de masse à dépenser leur temps et leurs efforts à mesurer le rapport de la masse de ^{12}C à celle de ^{16}O, dont ils ont besoin pour rendre utilisables leurs autres résultats. Cet état de fait est d'autant plus gênant que, pour une raison ou une autre, ce rapport de masse semble assez mal défini. La définition proposée ici mettrait un terme à cette situation regrettable.

Du point de vue des chimistes, les éléments de référence qui se prètent le mieux à une définition des poids atomiques sont ceux qui sont anisotopiques à l'état naturel. Ceci semble cependant supposer que les seules autres alternatives possibles sont les éléments naturels possédant des isotopes, dont la composition est variable. Cet argument perd sa force si l'on admet comme élément de référence les nuclides pris individuellement. Les valeurs les plus précises des masses atomiques chimiques sont données, à l'heure actuelle, par des résultats physiques; et même au cas où la détermination chimique s'avère plus précise, (par exemple Cl, Br, Ag) la détermination physique du poids atomique du mélange d'isotopes du carbone naturel en fonction de ^{12}C peut être faite avec une précision plus que satisfaisante; au besoin d'ailleurs, on pourra produire une quantité suffisante de ^{12}C isolé d'une assez bonne pureté.

L'adoption de la nouvelle définition de l'échelle des poids atomiques proposée ici ne devrait causer que peu de difficultés aux chimistes, les changements à apporter aux valeurs des données chimiques restant en général inférieurs à leur précision habituelle. Pour convertir l'échelle actuelle des poids atomiques dans la nouvelle échelle, il suffit de la diviser par 1,000 043; des variations de plus d'une unité sur le dernier chiffre des valeurs officielles de

1957 ne seraient nécessaires que dans le cas de cinq éléments (Cl, A, K, Br, Ag, la valeur du dernier passant de 107,880 à 107,875). Les quantités dont la valeur est proportionnelle à la grandeur du mole doivent également être divisées par ce même facteur; dans la plupart des cas cette modification sera insignifiante.

Pour les physiciens, par contre, les changements à apporter aux valeurs de masse seront considérables, vu la rigueur des données physiques, et ils ne pourront faire usage de cette nouvelle définition que si des tables des masses nuclidiques dans la nouvelle échelle sont mises à leur disposition. Deux des auteurs de cet article envisagent la possibilité d'établir de telles tables. Nous sommes portés à croire, que, du jour où ces tables seront disponibles, ni les physiciens, ni les chimistes ne verront d'inconvénients à utiliser cette nouvelle définition.

Une discussion plus complète du problème des échelles de poids atomiques et de masses nucléaires apparaîtra dans une autre publication (4).

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Wichers. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 3235.
(2) E. Wichers. — *loc. cit.;* V. Caglioti, — *Nuovo Cimento* 1957, 6, 280.
A. F. Scott et W. R. Ware. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 4253.
(3) J. Mattauch. — *Addendum* N° 2, *Rapport de* 1957, *Commission des Poids Atomiques, Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, Comptes Rendus de la* 19e *Conférence*, Paris 16-25 juillet 1957, p. 153.
(4) J. Mattauch. — en préparation.

N° 23. — SIMPLES CALCULS DE PERTURBATION SUR LES NIVEAUX D'ÉNERGIE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

par Mlle Rama BHATTACHARYA et Sādhan BASU.

[*Department of Chemistry, University College of Science*, 92 *Upper Circular Road, Calcutta*-9, *India.*]

(*Manuscrit reçu le* 14.10.57.)

SOMMAIRE

En considérant l'opération qui consiste à établir une liaison entre deux atomes de carbone dans un système conjugué comme un problème de perturbation, on a établi une méthode simplifiée pour calculer les niveaux d'énergie électroniques des composés aromatiques à partir des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde des polyènes à chaîne linéaire. On trouve des résultats en bon accord avec les valeurs de la méthode des orbitales moléculaires LCAO pour certains composés bien que pour d'autres l'accord soit plutôt médiocre. On a montré cependant que la méthode doit être extrêmement utile pour calculer les niveaux d'énergie des systèmes non symétriques complexes.

Depuis que Wheland et Pauling (1) ont montré en utilisant la méthode de perturbation de la mécanique quantique, que les niveaux d'énergie et la charge électronique sur les différentes positions de la pyridine peuvent être calculés à partir de ceux qu'on obtient pour le benzène par la méthode des orbitales moléculaires directe LCAO-MO, la méthode a été perfectionnée et étendue avec un succès considérable à un certain nombre d'hydrocarbures polynucléaires azotés par Coulson et Longuet-Higgins (2, 7). L'intérêt de la méthode de perturbation réside dans son extrême simplicité, qui épargne une grande partie du travail nécessité dans le calcul des orbitales moléculaires relatives à des composés non symétriques comme les hydrocarbures azotés. Récemment, Dewar (4) a montré que l'établissement d'une liaison transversale entre deux atomes de carbone dans un composé cyclique peut être considéré comme un problème de perturbation. Ainsi partant d'un polyène cyclique à dix atomes, Dewar a obtenu les niveaux d'énergie et les indices de liaison pour le naphtalène en introduisant une liaison transversale entre les atomes de carbone 5 et 10 du composé cyclique et en considérant cette opération comme un problème de perturbation du premier ordre. De cette façon Dewar a obtenu les niveaux d'énergie d'un grand nombre d'hydrocarbures aromatiques par une méthode de perturbation employant comme énergies et fonctions d'onde non perturbées les valeurs obtenues par la méthode des orbitales moléculaires pour les polyènes cycliques correspondants. Les indices de liaison calculés ainsi étaient en bon accord avec ceux obtenus par la méthode des orbitales moléculaires. Mais les énergies de résonance calculées étaient substantiellement plus basses que celles obtenues par la méthode des orbitales moléculaires. Cependant si les énergies de résonance calculées par la méthode de perturbation sont portées en fonction de celles de la méthode des orbitales moléculaires, un graphique absolument linéaire est obtenu. De cette façon, Dewar a montré que les énergies de résonance peuvent être calculées par la méthode de perturbation avec une précision de 2 % environ par rapport à la valeur réelle. Le succès de la méthode de Dewar, qui simplifie le travail de calcul dans une grande mesure, nous conduit à nous demander si cette approximation ne pourrait pas être poussée un peu plus loin : au lieu de considérer une liaison transversale comme une perturbation, si nous supposons que l'établissement d'une liaison entre deux atomes de carbone quelconques dans la même molécule peut être considéré comme un problème de perturbation, n'est-il pas possible de calculer les énergies des orbitales, les énergies de résonance et les indices de liaison d'un hydrocarbure aromatique à partir des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde du polyène à chaîne ouverte correspondant. Dans le présent article, le résultat de tels calculs sur les niveaux d'énergie des biphényl-polyènes et d'un certain nombre d'hydrocarbures polynucléaires est exposé.

Méthode de calcul. — Illustrons la méthode de calcul en prenant le cas du biphényle. Nous partons du polyène à chaîne ouverte de douze atomes, pour lequel les fonctions d'onde et les niveaux d'énergie

sont données par

$$\Psi^o{}_n = C \sin\left(\frac{n\pi f}{13}\right)\varphi_j$$

$$E^o{}_n = E_o + 2\beta\cos\left(\frac{n\pi}{13}\right)$$

où Ψ^0_n et E^0_n se rapportent à la fonction d'onde moléculaire et à l'énergie du n[ième] état; φ_f est l'orbitale atomique $2p_z$ du f[ieme] carbone de la chaîne conjuguée C est un facteur de normalisation, E_0 est l'énergie d'une orbitale $2p_z$ dans un atome isolé et β est l'intégrale d'échange. Ces expressions sont obtenues quand on néglige l'intégrale de recouvrement. Une correction de recouvrement est ensuite intro-

TABLEAU I

Energies orbitales, énergies des électrons π et énergies de résonance des biphényl-polyènes.

$C_6H_5—(CH = CH)_n—C_6H_5$

n	Energies orbitales $(E-E_0)/\beta$ LCAO	Energies orbitales $(E-E_0)/\beta$ Perturbation	Energie des électrons π $(E-E_0)/\beta$ LCAO (6)	Energie des électrons π $(E-E_0)/\beta$ Perturbation	Energie de résonance LCAO (6)	Energie de résonance Perturbation
5	0,212	0,204	20,964	20,324	3.361	2,720
	0,557	0,532				
	0,800	0,722				
	0,800	0,791				
	0,800	0,822				
	0,956	0,894				
	1,074	1,029				
	1,190	1,176				
	1,289	1,302				
	1,401	1,343				
	1,403	1,347				
4	0,244	0,226	19,124	18,486	3,126	2,485
	0,625	0,581				
	0,800	0,757				
	0,800	0,802				
	0,866	0,834				
	1,013	0,947				
	1,143	1,124				
	1,268	1,278				
	1,399	1,346				
	1,404	1,348				
3	0,289	0,256	17,296	16,606	2,893	2,205
	0,707	0,633				
	0,800	0,783				
	0,800	0,805				
	0,934	0,870				
	1,108	1,041				
	1,234	1,238				
	1,396	1,328				
	1,407	1,349				
2	0,352	0,298	15,466	14,702	2,665	1,933
	0,800	0,595				
	0,800	0,767				
	0,800	0,862				
	1,005	1,003				
	1,177	1,182				
	1,387	1,306				
	1,412	1,338				
1	0,448	0,354	13,646	13,362	2,446	1,759
	0,800	0,768				
	0,800	0,800				
	0,896	0,815				
	1,093	1,060				
	1,362	1,318				
	1,424	1,366				
0	0,599	0,432	11,852	11,164	2,252	1,561
	0,800	0,770				
	0,800	0,841				
	0,991	0,898				
	1,284	1,260				
	1,452	1,381				

duite par la méthode indiquée par WHELAND [5]. Le calcul pourrait être fait sans que la correction de recouvrement soit introduite; cependant, afin de faire une comparaison avec les valeurs données par DEWAR [4] et DRENTH [6], la correction de recouvrement a été introduite dans le présent calcul. De cette façon nous obtenons les énergies LCAO-MO pour les douze niveaux et les fonctions d'onde correspondantes pour le polyène considéré. La moitié de ces niveaux sera occupée et l'autre moitié vide.

TABLEAU II

Energies orbitales, énergie des électrons π et énergie de résonance des hydrocarbures polynucléaires.

Composés	Energies orbitales Perturbation		$(E-E_0)$ β LCAO (*)	Energie des électrons π $(E-E_0)/\beta$		Energie de résonance (β)	
	Auteur	Dewar		Auteur	LCAO	Auteur	LCAO
—	—	—	—	—	—	—	—
Benzène	1,295		1,333	5,488	5,866	0,688	1,066
	0,776		0,800				
	0,673		0,800				
Naphtalène	1,412	1,419	1,461	9,246	9,862	1,246	1,862
	1,139	1,155	1,152				
	0,960	0,934	0,983				
	0,585	0,811	0,800				
	0,527	0,535	0,535				
Anthracène	1,465	1,455	1,506	13,040	13,808	1,838	2,608
	1,319	1,292	1,333				
	1,012	1,075	1,045				
	1,000	1,004	1,045				
	0,783	0,794	0,800				
	0,568	0,734	0,800				
	0,373	0,379	0,375				
Tétracène	1,453	1,474	1,526	16,922	17,740	2,522	3,340
	1,393	1,361	1,417				
	1,198	1,226	1,231				
	1,115	1,035	1,073				
	0,908	1,000	0,978				
	0,882	0,863	0,919				
	0,725	0,776	0,800				
	0,509	0,572	0,651				
	0,278	0,276	0,275				
Phenanthrène	1,459	1,455	1,514	13,080	13,938	1,880	2,738
	1,273	1,279	1,311				
	1,034	1,018	1,100				
	0,900	1,016	0,984				
	0,857	0,804	0,889				
	0,592	0,644	0,645				
	0,425	0,552	0,525				
1 : 2-benzanthracène	1,482	1,474	1,535	16,600	17,916	2,200	3,517
	1,370	1,353	1,409				
	1,143	1,193	1,220				
	1,055	1,045	1,084				
	0,946	0,923	0,994				
	0,798	0,905	0,903				
	0,725	0,672	0,800				
	0,409	0,633	0,607				
	0,372	0,449	0,406				
Triphénylène	1,464	1,474	1,551	16,866	18,268	2,466	3,868
	1,234	1,252	1,320				
	1,189	1,252	1,320				
	0,994	1,091	1,008				
	0,966	0,934	0,973				
	0,920	0,934	0,973				
	0,715	0,690	0,721				
	0,479	0,524	0,584				
	0,472	0,524	0,584				

Pyrène	1,518	1,551	14,785	16,012	1,985	3,212
	1,237	1,333				
	1,185	1,242				
	0,929	1,008				
	0,850	0,950				
	0,732	0,800				
	0,638	0,721				
	0,305	0,400				
Chrysène	1,482	1,538	16,599	17,987	2,199	3,587
	1,370	1,405				
	1,143	1,193				
	1,055	1,112				
	0,945	0,973				
	0,798	0,933				
	0,725	0,718				
	0,409	0,661				
	0,372	0,460				
Pérylène	1,486	1,571	18,440	20,058	2,440	4,085
	1,296	1,411				
	1,192	1,278				
	1,107	1,139				
	0,994	1,107				
	0,917	0,800				
	0,730	0,800				
	0,668	0,800				
	0,608	0,800				
	0,221	0,319				
Acenaphtylène	1,493	1,527	10,908	11,873	1,308	2,273
	1,087	1,187				
	1,002	1,184				
	0,808	0,800				
	0,615	0,688				
	0,449	0,549				
Fulvène	1,339	1,383	5,189	5,438	0,389	0,638
	0,733	0,800				
	0,522	0,535				
3 : 4-benzfulvene	1,440	1,491	8,793	9,589	0,793	1,589
	1,113	1,156				
	0,706	0,963				
	0,702	0,674				
	0,436	0,511				
Azulène	1,391	1,464	8,842	9,597	1,022	1,597
	1,139	1,169				
	0,828	1,012				
	0,759	0,726				
	0,304	0,426				

(*) Les valeurs LCAO ont été prises dans le Dictionnaire de Constantes moléculaires de Coulson et Daudel.

Nous introduisons des liaisons entre les atomes de carbone 1 et 6, et 7 et 12, et nous exprimons les niveaux d'énergie au moyen de la méthode de perturbation du premier ordre :

$$E_n = E^o_n + \int \Psi^o_m H' \Psi^o_n d\tau$$

tel que

$$\int \varphi_m H' \varphi_n d\tau = \beta \text{ si des liaisons sont introduites entre } m \text{ et } n$$
$$= 0 \text{ autrement.}$$

De fait, la méthode revient à l'introduction d'une correction d'interaction entre atomes voisins. Nous avons considéré celle-ci comme une perturbation, parce que les énergies de perturbation du premier ordre sont additives et que la correction peut être introduite au moyen d'un terme s'ajoutant à la quantité non perturbée.

Résultats et Discussion. — Les niveaux d'énergie occupés, calculés par la méthode de perturbation pour les biphényl-polyènes sont donnés dans le tableau I, ainsi que ceux obtenus par Drenth dans ses calculs LCAO-MO.

Il est manifeste sur le tableau I que les énergies totales des électrons π calculées par la méthode de perturbation sont en bon accord avec celles obtenues

par la méthode LCAO-MO. Si l'une des séries de données est portée en fonction de l'autre sur un graphique, on obtient une courbe linéaire qui peut s'exprimer par :

$$y = 0{,}6 + x \qquad (1)$$

où y et x sont les énergies des électrons π calculées par la méthode LCAO et la méthode de perturbation respectivement.

Les énergies de résonance calculées par la méthode de perturbation sont substantiellement plus basses que celles de la méthode LCAO-MO. Si l'une des séries de valeurs est portée en fonction de l'autre sur un graphique une courbe linéaire s'exprimant par :

$$y = 0{,}79 + 0{,}93\,x \qquad (2)$$

est obtenue.

Il peut être en outre remarqué que, à mesure que la complexité de la molécule augmente, l'accord entre les énergies orbitales calculées par la méthode de perturbation et la méthode LCAO devient de plus en plus satisfaisant.

Étendons maintenant ce calcul de perturbation à un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires. Ainsi, à partir d'un polyène à quatorze atomes, l'introduction de liaisons entre les atomes de carbone 1-14, 3-12 et 5-10 nous donne l'anthracène tandis que des liaisons en 1-14, 4-13 et 5-10 fournissent le phénanthrène. Les valeurs calculées des énergies orbitales, de l'énergie des électrons π et de l'énergie de résonance pour quatorze hydrocarbures sont données dans le tableau II, ainsi que les valeurs LCAO-MO et celles de la méthode de perturbation de DEWAR (4).

Il est manifeste dans le tableau II que l'accord entre le calcul de perturbation et le calcul des orbitales moléculaires LCAO n'est pas aussi bon que dans le cas des biphényl-polyènes. Il y a cependant une relation linéaire entre l'énergie totale des électrons π calculée par la méthode de perturbation et celle calculée par la méthode des orbitales moléculaires LCAO, relation qui peut être exprimée par :

$$y = 0{,}7 + x$$

où y et x sont les énergies des électrons π de la méthode LCAO et de la méthode de perturbation respectivement. Ce résultat est assez satisfaisant, car pour les biphényl-polyènes cette relation s'exprime par :

$$y = 0{,}6 + x$$

Par conséquent, nous pouvons utiliser la relation $y = 0{,}65 + x$ dans le calcul des énergies des électrons π de la méthode LCAO à partir des valeurs de perturbation pour les hydrocarbures en général.

Les énergies de résonance calculées cependant ne sont pas aussi bonnes que nous l'aurions désiré. Si l'une des séries de valeurs est portée sur un graphique en fonction de l'autre, on n'obtient pas un bon diagramme linéaire. La relation linéaire moyenne peut s'exprimer par :

$$y = 0{,}6 + x$$

Il peut être observé dans le tableau II que pour des molécules simples et hautement symétriques comme le benzène, le naphtalène, le pyrène, le pérylène etc..., la méthode de perturbation est plutôt une mauvaise approximation. Mais pour les molécules non symétriques ou complexes comme le tétracène, le chrysène, le triphénylène, le fulvène, l'azulène etc..., l'accord entre les valeurs des énergies LCAO et des énergies de perturbation est très étroit. En fait, c'est ce que nous cherchons. Nous désirons utiliser une méthode de perturbation pour le calcul des énergies des électrons π des systèmes complexes. Il n'y a aucune raison de chercher à calculer les niveaux d'énergie de systèmes symétriques par une méthode de perturbation, car le calcul direct par la méthode des orbitales moléculaires LCAO est faisable sans trop de travail pour de tels systèmes. C'est seulement quand le système devient assez complexe que nous avons besoin de méthodes approchées pour réduire le travail nécessité par le calcul des orbitales moléculaires LCAO.

On doit reconnaître cependant que le calcul des orbitales moléculaires LCAO est plus exact et que l'emploi de machines à calculer à grande rapidité supprime une grande partie du travail nécessité par un tel calcul, mais parmi les chercheurs s'adonnant à la chimie quantique, il y en a seulement un petit nombre qui ont suffisamment de chance pour avoir accès à des machines aussi coûteuses.

BIBLIOGRAPHIE

(1) WHELAND et PAULING. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2086.
(2) LONGUET-HIGGINS et COULSON. — *J.C.S.*, 1949, 971.
(3) HUCKEL. — *Zeit. f. Physik.*, 1931, 70, 241; 1932, 76, 635.
(4) DEWAR and PETTIT. — *J.C.S.*, 1954, 1617.
(5) WHELAND. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 2025.
(6) DRENTH. — *Rec. Trav. Chim.*, 1954, 73, 249.
(7) COULSON and LONGUET-HOGGINS. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **A 192**, 16.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris Ve

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A ...., *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. CHÂTELET

Printed in France.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

(10 fascicules par an)

PRIX DE L'ABONNEMENT 1958

(Frais d'envoi compris.)

France	5 000 francs
Étranger	6 000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris)

France	4 000 francs
Étranger	5 000 francs

Les abonnements pris par les libraires ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 5 000 pour la France et Frs : 6 000 pour l'Étranger.

Règlements :

Tous les règlements doivent être effectués à l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e (Comptes chèques postaux, Paris, No 61-31).

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada : STECHERT-HAFNER, Inc., 31 East 10 th Street, New-York, 3. N. Y.

Agent pour l'Allemagne : VERLAG CHEMIE, Bergstrasse, Weinheim.

Rédaction : Pour l'envoi des mémoires et tout ce qui concerne la Rédaction, s'adresser au Rédacteur en Chef G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Muséum d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tél. GOB. 32-64.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908.)

Réunions. — Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu, en principe, les deuxième et quatrième mercredis de chaque mois pendant la durée de l'année universitaire (de novembre à fin juin), à 17 h dans l'amphithéâtre du Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, à Paris. Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des savants de province et de l'étranger.

La Société possède une section méditerranéenne qui tient séance alternativement à Marseille et à Montpellier.

Admission. — Pour être nommé membre de la Société, il faut être présenté par deux de ses membres; l'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les demandes d'adhésion et la correspondance intéressant la Société doivent être adressées au Secrétaire Général, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.

Printed in France